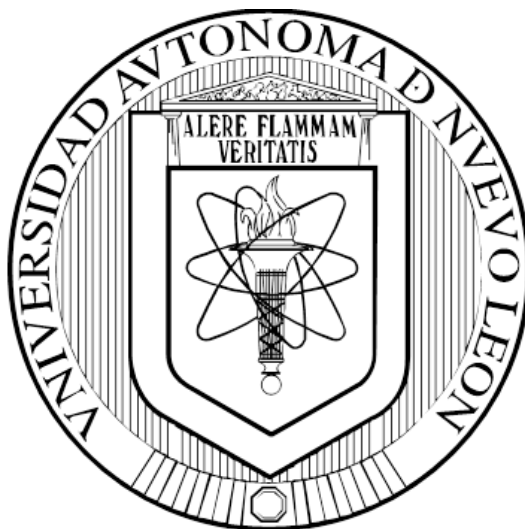


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MINERALIZACIÓN DE SULFAMETOXAZOL MEDIANTE EL PROCESO
FOTO ELECTRO-FENTON EN UNA PLANTA PILOTO SOLAR**

POR

I.Q. JUAN CAMILO MURILLO SIERRA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

OCTUBRE, 2017

MINERALIZACIÓN DE SULFAMETOXAZOL MEDIANTE EL
PROCESO FOTO ELECTRO-FENTON SOLAR
EN UNA PLANTA PILOTO

Aprobación de la tesis:

Dr.
Presidente

Dr.
Secretario

Dr.
Vocal

Dr.
Vocal

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

MINERALIZACIÓN DE SULFAMETOXAZOL MEDIANTE EL
PROCESO FOTO ELECTRO-FENTON SOLAR
EN UNA PLANTA PILOTO

Comité tutorial:

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Directora de tesis

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Co-Director de tesis

Dra. Leonor María Blanco Jerez
Tutor 1

Dr. Javier Rivera De la Rosa
Tutor 2

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Tutor 3

RESUMEN

I.Q. Juan Camilo Murillo Sierra

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Autónoma de Nuevo León

Título del Estudio: MINERALIZACIÓN DE SULFAMETOXAZOL MEDIANTE EL
PROCESO FOTO ELECTRO-FENTON SOLAR EN UNA PLANTA
PILOTO

Número de páginas:

**Candidato para obtener el grado de Maestría en
Ciencias con Orientación en Química Analítica
Ambiental**

Área del Estudio: Química industrial

Propósito y Método del Estudio: En el presente trabajo se estudió la mineralización del sulfametoxazol (SMX), por medio del proceso foto electro-Fenton solar (FEFS) en una planta piloto, aplicando metodologías de optimización estadística para encontrar las mejores condiciones de mineralización. Se implementaron distintos métodos analíticos para llevar a cabo el seguimiento del proceso como HPLC-UV-vis, exclusión iónica, análisis de carbono orgánico total y espectrofotometría de UV-vis, generando también conocimiento en la aplicación de pruebas de toxicidad para la evaluación de la calidad de efluentes. Las pruebas de degradación se realizaron en una planta piloto conformada por un reactor tipo colector parabólico compuesto acoplado a una celda electroquímica tipo filtro prensa, aumentando la eficiencia del proceso y reduciendo el consumo energético.

Contribuciones y conclusiones: Se consiguió degradar completamente el SMX con altos porcentajes de mineralización de hasta 89.81%, mediante el proceso FEFS. Se verificó la electrogeneración *in situ* del H_2O_2 con gran eficiencia, por medio de la celda electroquímica compuesta por un ánodo de diamante dopado con boro y como cátodo un electrodo de difusión de aire de tela de carbón (DDB/ADE-Carbón-PTFE). El diseño de experimentos Box-Behnken junto con la metodología de superficie de respuesta, mostraron ser una potente herramienta en la optimización del proceso FEFS, permitiendo encontrar las condiciones para alcanzar el máximo porcentaje de mineralización, tales condiciones fueron: densidad de corriente de 47 mA cm^{-2} , flujo volumétrico de 272 L h^{-1} y temperatura de 45°C . Se realizó el análisis de eficiencia y consumo energético del proceso al compararlo con oxidación anódica (OA) y electro-Fenton (EF), resultando ser superior debido a las diferentes fuentes de producción de especies oxidantes. Finalmente, se identificaron y cuantificaron los ácidos carboxílicos generados durante la degradación, así como los iones NO_3^- y NH_4^+ liberados y la evolución de la toxicidad en el efluente tratado, lo que permitió tener un entendimiento más amplio de la efectividad del tratamiento aplicado.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la fortaleza y guiarme en el camino abriendo puertas de oportunidad y poniendo las personas indicadas.

A mi mamá por el apoyo emocional y moral que siempre me ha brindado, por impulsarme siempre y recordarme cada día que si puedo y si lo lograré, además de expresarme su inmenso amor aun en la distancia.

A mi familia en Colombia por siempre estar al pendiente de todo mi desarrollo, sus palabras de ánimo y constante motivación.

A México, un país que me ha dado mucho, incluyendo formación, cultura y el amor, agradezco mucho el apoyo que me ha brindado mi novia Ana Zavala Aguilar en los momentos difíciles, sus consejos y motivación hacen parte del éxito de este trabajo.

A la Dra. Aracely Hernández que primeramente me asesoró en mi crecimiento científico, pero más que eso también me brindo todo su apoyo y me empujó a sacar lo mejor de mí, por cada una de sus valiosas enseñanzas y por poner a disposición todo el equipo del laboratorio.

Al Dr. Edgar Ruiz por permitirme ser creativo y proponer siguiendo su orientación, a los Dres. Jorge Guzmán, Laura Hinojosa y Minerva Villanueva por estar siempre pendientes de mi trabajo y por sus valiosas asesorías en cada aspecto que fue requerido.

Al comité tutorial, el Dr. Javier Rivera y las Dras. Leonor Blanco y Minerva Villanueva por sus aportes al enriquecimiento del presente trabajo y por tomar el tiempo de revisar y corregirlo.

Al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental por abrirme sus puertas, por cada uno de mis compañeros que hicieron parte de esta aventura y contribuyeron a que esto fuera posible.

A los programas de apoyo económico

- UANL_PAICyT (proyecto No.181057)

- CONACyT por la beca de maestría y la beca mixta para realización de estancia en el extranjero.

DEDICATORIA

Por ser un ejemplo de que cuando hay amor, pasión y determinación todo puede ser posible, por siempre inculcar que hacer el bien y actuar con honestidad es el mejor camino, dedico este trabajo en vida a mi abuela *María Pascuala Castillo* y en memoria de mi abuelo:

† *Díamiro Sierra Ortiz*

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1. Marco teórico	5
1.2. Antecedentes	10
1.3. Objetivo general	14
1.4. Objetivos específicos	14
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	16
2.1. Reactivos	16
2.2. Equipos	17
2.2.1. Instrumentación	17
2.2.2. Planta piloto solar	17
2.3. Métodos	18
2.3.1. Pruebas preliminares de electrogeneración de H_2O_2	18
2.3.2. Diseño de experimentos	19
2.3.3. Experimentos en planta piloto solar	21
2.3.4. Métodos analíticos	22
2.3.5. Evaluación de la cinética de degradación de sulfametoxazol	24
2.3.6. Eficiencia de corriente y consumo energético en la mineralización	27
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1. Electrogeneración de H_2O_2	29
3.2. Experimentos de degradación del sulfametoxazol por foto electro-Fenton solar	32
3.3. Análisis estadístico	35
3.4. Optimización del proceso foto electro-Fenton solar para la mineralización de sulfametoxazol	39
3.4.1. Obtención de las condiciones óptimas basado en el diseño Box-Behnken	39
3.4.2. Comparación del foto electro-Fenton solar con: fotólisis directa, oxidación anódica- H_2O_2 y electro-Fenton	40
3.4.3. Análisis comparativo de la cinética de degradación	43

3.5. Seguimiento a ácidos carboxílicos generados e iones inorgánicos liberados	44
3.6. Evolución de la toxicidad	48
3.7. Análisis de la eficiencia de corriente en la mineralización (MCE) y consumo energético (CE).....	49
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES	52
Referencias	54
ANEXOS	63
Anexo 1. Implementación y validación del método cromatográfico para el seguimiento de la concentración de sulfametoxazol	63
Anexo 2. Curvas de calibración para cada uno de los ácidos carboxílicos detectados	66
Anexo 3. Medición espectrofotométrica de H ₂ O ₂ y de los iones inorgánicos NH ₄ ⁺ y NO ₃ ⁻	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura química del sulfametoxazol.....	2
Figura 1.2. Representación esquemática de los principales mecanismos de reacción involucrados en el proceso FEFS.....	10
Figura 2.1. Representación esquemática de la planta piloto solar utilizada donde: TI: termómetro, TC: controlador de temperatura, CP: bomba centrífuga, MV: válvula manual, V1, V2: válvula de reservorio y aire respectivamente, CPC: reactor colector parabólico compuesto, EC: celda electroquímica, AC: compresor de aire, RT: tanque reservorio y PS: fuente de poder.....	18
Figura 3.1. Evolución de la concentración del H ₂ O ₂ electrogenerado en una solución conteniendo 0.050 M de Na ₂ SO ₄ y pH 3.0 en diferentes densidades de corriente: ● 16 mA cm ⁻² , ◆ 31.5 mA cm ⁻² y ■ 47 mA cm ⁻²	29
Figura 3.2. Eficiencia de corriente del H ₂ O ₂ electrogenerado en una solución conteniendo 0.050 M de Na ₂ SO ₄ y pH 3.0 en diferentes densidades de corriente: ● 16 mA cm ⁻² , ◆ 31.5 mA cm ⁻² y ■ 47 mA cm ⁻²	31
Figura 3.3. Degradación del SMX por FEFS variando flujo volumétrico y densidad de corriente a 25 °C.....	32
Figura 3.4. Degradación del SMX por FEFS variando flujo volumétrico y densidad de corriente a 35 °C.....	33
Figura 3.5. Degradación del SMX por FEFS variando flujo volumétrico y densidad de corriente a una temperatura de 45 °C.....	33

Figura 3.6. Mineralización del SMX durante el desarrollo del diseño de experimentos variando densidad de corriente, flujo volumétrico y temperatura.	34
Figura 3.7. Gráfico de efectos principales para cada uno de los factores estudiados	38
Figura 3.8. Gráficos de superficie de respuesta de los valores ajustados para la función respuesta mineralización mostrando los efectos interactivos de: A. temperatura vs densidad de corriente B. flujo volumétrico vs densidad de corriente y C. flujo volumétrico vs temperatura.	40
Figura 3.9. Comparación de la degradación de SMX, bajo las condiciones optimizadas de las variables 47 mA cm ⁻² , 272 L h ⁻¹ y 45°C. A: Cambio en la concentración de SMX, B: Abatimiento del COT, por medio de: ▲Fotólisis, ●OA-H ₂ O ₂ , ◆ EF, y ■ FEFS	41
Figura 3.10. Análisis cinético de la degradación asumiendo ajuste a modelo de pseudo-primer orden para los procesos: ●OA-H ₂ O ₂ , ◆ EF, y ■ FEFS.....	44
Figura 3.11. Evolución de la concentración de los ácidos carboxílicos detectados durante la degradación de SMX bajo las condiciones optimizadas por los procesos: A. EF y B. FEFS.....	45
Figura 3.12. Liberación de iones inorgánicos NH ₄ ⁺ y NO ₃ ⁻ durante la degradación de SMX por FEFS bajo las condiciones optimizadas.....	47
Figura 3.13. Evolución de la toxicidad durante la degradación de SMX por medio de foto electro-Fenton solar usando bioensayos con <i>Vibrio fischeri</i>	48
Figura 3.14. Eficiencia de corriente en la mineralización (A) y consumo energético por g de COT removido (B), por medio de: ●OA-H ₂ O ₂ , ◆ EF, y ■ FEFS.....	50

Figura A.1.1. Cromatograma típico obtenido durante la cuantificación de SMX por HPLC-UV-vis.	64
Figura A.1.2. Curva de calibración para la determinación de la concentración de SMX mediante HPLC-UV-vis.	65
Figura A.2.1. Curva de calibración para la determinación de los ácidos carboxílicos: A. Oxálico, B. Maleico, C. Oxámico y D. Fumárico, mediante HPLC-UV por exclusión iónica.	67
Figura A.2.2. Cromatograma típico obtenido durante la cuantificación de los ácidos oxálico (5.9 min), maleico (6.7 min), oxámico (7.3 min) y fumárico (14.6 min).	68
Figura A.3.1. Curva de calibración para la determinación de la concentración de H_2O_2	69
Figura A.3.2. Secuencia de la reacción de Berthelot para la formación del complejo azul de indofenol	70
Figura A.3.3. Espectro de absorción para una solución estándar de indofenol con un contenido de ion amonio de 10 mg L^{-1}	71
Figura A.3.4. Curva de calibración para la determinación de la concentración del ion NH_4^+	72
Figura A.3.5. Espectro de absorción de NO_3^- en medio ácido	73
Figura A.3.6. Curva de calibración para la determinación de la concentración del ion NO_3^-	74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Principales PAO y su clasificación.....	5
Tabla 2.1. Lista de reactivos usados	16
Tabla 2.2. Set de experimentos para la optimización del proceso FEFS.	20
Tabla 3.1. Prueba ANOVA para la función respuesta Y (mineralización).....	36
Tabla 3.2. Diseño Box-Behnken de tres factores para MSR y los valores de respuesta experimental y predicha (Y)	36
Tabla A.1.1. Parámetros analíticos para el método de determinación del SMX.	66

LISTA DE ABREVIATURAS

$(\text{COT})_t$	Cambio en el carbono orgánico total
$\bullet\text{OH}$	Radical hidroxilo
ADE	Electrodo de difusión de aire
ANOVA	Análisis de varianza
CE	Contaminantes emergentes
COT	Carbono orgánico total
CPC	Colector parabólico compuesto
DDB	Diamante dopado con boro
EC	Consumo energético
EC_{50}	50% de la concentración máxima efectiva
E_{cel}	Potencial de celda promedio
EF	Electro-Fenton
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
F	Constante de Faraday
Fe^{2+}	Ion ferroso
Fe^{3+}	Ion férrico
FEF	Foto electro-Fenton
FEFS	Foto electro-Fenton solar
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno

HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
i.d.	Diámetro interno
k_{app}	Constante cinética aparente
MCE	Eficiencia de corriente en la mineralización
MS	Espectrometría de masas
MSR	Metodología de superficie de respuesta
OA	Oxidación anódica
PAO	Procesos avanzados de oxidación
PDA	Arreglo de fotodiodos
PEAO	Procesos electroquímicos avanzados de oxidación
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PTFE	Politetrafluoroetileno
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SMX	Sulfametoxazol
TiO ₂	Dióxido de titanio
t_R	Tiempo de retención
UV-C	Ultravioleta de onda corta
UV-Vis	Ultravioleta visible
λ	Longitud de onda
τ_{pass}	Tiempo espacial por paso

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El cambio climático y la contaminación de las diferentes matrices ambientales ha sido tema de interés prioritario en los últimos años, las fuentes hídricas disponibles para el ser humano se encuentran en continua disminución. Sistemas de detección de sustancias contaminantes cada vez más sofisticados utilizando distintas metodologías, como por ejemplo, cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a detector UV-vis o espectrómetro de masas (HPLC-UV-vis o HPLC-MS), han permitido comprobar la presencia de diversos contaminantes orgánicos como productos de cuidado personal, pesticidas, disruptores endocrinos, fármacos, etc., que han sido catalogados por diferentes autores como contaminantes emergentes (CE) [1], los cuales pueden ocasionar distintos efectos adversos tanto en la vida de los ecosistemas como en humanos. En este contexto, entre este grupo de contaminantes los fármacos constituyen una seria preocupación por su toxicidad y efectos en el agua, aun en concentraciones muy bajas del orden de ng L^{-1} [2].

Existen en la actualidad diferentes estudios relacionados con la detección de fármacos en agua y los riesgos que estos conllevan al ecosistema acuático, reportando concentraciones relevantes de antibióticos ($0.2 - 2.3 \mu\text{g L}^{-1}$) en aguas subterráneas, superficiales e incluso en efluentes de aguas residuales [3,4]. El sulfametoxazol (SMX), cuya estructura química se presenta en la Figura 1.1, es

uno de los antibióticos más prescritos a nivel mundial, éste es un agente antimicrobiano sintético que se usa en humanos para tratar infecciones como la bronquitis y neumonía entre otras enfermedades del sistema respiratorio e infecciones urinarias; también es ampliamente usado en medicina veterinaria [4,5].

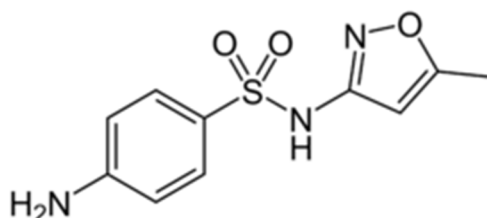


Figura 1.1. Estructura química del sulfametoxazol

Este fármaco no se metaboliza completamente dentro del organismo consumidor, por lo que en humanos, aproximadamente el 15% de la dosis original es excretada por medio de orina y heces que son descargadas en aguas residuales [6,7]. Estudios recientes han demostrado que los métodos convencionales utilizados en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no son efectivos en la degradación de este tipo de contaminantes, detectando presencia de SMX en efluentes con concentraciones de hasta 2.33 $\mu\text{g L}^{-1}$ [4], por lo que ha sido catalogado como un contaminante prioritario según Besse y Garric 2008 [8]. Por otra parte, se ha reportado que este fármaco contribuye al desarrollo de resistencia bacteriana [9].

Adicionalmente se ha reportado que durante la degradación de moléculas como el SMX, se liberan distintos subproductos intermediarios que pueden resultar

incluso, más tóxicos que la molécula inicial [10]. Por esta razón es necesario no solamente garantizar la degradación completa de la molécula inicial, sino también, su mineralización junto con los subproductos generados hasta ser convertida en CO₂, agua e iones inorgánicos.

Es por esto que es necesario desarrollar métodos de tratamiento de agua, que de una forma amigable con el medio ambiente logren remover y destruir este tipo de contaminantes; bajo este contexto, actualmente los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) han demostrado ser una buena alternativa para esta tarea.

Los PAO usan el poder altamente oxidante de los radicales •OH, formados como resultado del efecto foto-catalítico de la luz UV o visible sobre semiconductores, en contacto con una solución acuosa como es el caso de la fotocatálisis heterogénea, o la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en presencia del ion Fe(II), lo que se conoce como reactivo de Fenton, entre otras variantes [11]. Estos procesos son implementados para llevar a cabo la degradación de contaminantes recalcitrantes, como el SMX [12] y algunos de estos procesos pueden llevar a la degradación y a la mineralización parcial o total de este tipo de compuestos.

Otros procesos que involucran los principios de oxidación por medio de radicales hidroxilo, son los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO). En ellos, otras especies oxidantes, además de los radicales libres, pueden ser generados continuamente *in situ* de forma electroquímica, lo que representa bajos costos y alta efectividad ya que se tiene disponibilidad constante de los oxidantes, lo que evita la adición y transporte de reactivos costosos.

Los tratamientos principales y más ampliamente estudiados que involucran PEO son la oxidación anódica y el proceso electro-Fenton (EF) los cuales han sido aplicados con gran éxito en la degradación de distintos contaminantes como colorantes, fenoles y antibióticos como el cloranfenicol [5,11]. El proceso EF está basado en el continuo abastecimiento de H_2O_2 , generado por medio de la reducción catódica del oxígeno en un electrodo que puede ser de tela de carbón, de difusión de oxígeno O_2 -PTFE o fibra de carbón activado (ACF) en una solución acuosa a la cual se le añade Fe^{2+} como catalizador en la reacción de Fenton. El proceso foto electro-Fenton (FEF) es una modificación del proceso EF, en la cual la solución es irradiada simultáneamente con luz ultravioleta proveniente de fuentes artificiales (lámparas UV). Por otra parte, también es posible aprovechar la radiación UV proveniente del sol, llamándose a este proceso foto electro-Fenton Solar FEFS. En ambos casos la radiación actúa a favor de la regeneración del catalizador Fe^{2+} y a la vez genera mayor cantidad de radicales $\bullet\text{OH}$, potenciando así el proceso de degradación [5].

El propósito de este trabajo fue llevar a cabo la degradación del antibiótico SMX, usando el proceso FEFS en una planta piloto acoplado una celda electroquímica tipo filtro prensa con un reactor colector parabólico compuesto (CPC). Se evaluaron y optimizaron los factores densidad de corriente, temperatura y flujo volumétrico en la degradación y mineralización del SMX, adicionalmente se comparó el desempeño del FEFS con el de los procesos oxidación anódica y EF convencional.

1.1. Marco teórico

1.1.1. Procesos avanzados de oxidación (PAO)

Los PAO son metodologías que se basan en la continua generación *in situ* de especies altamente oxidantes, siendo el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) el de mayor interés debido a su alto potencial redox (2.80 V vs ENH) y a que reacciona de forma no selectiva con la materia orgánica [13]. Estos procesos se pueden clasificar en dos grandes grupos, fotoquímicos y no fotoquímicos (tabla 1.1).

Tabla 1.1. Principales PAO y su clasificación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino	Fotólisis
Ozonización en presencia de H_2O_2	Ozonización + UV
Fenton	H_2O_2 + UV
Oxidación anódica	Fotocatálisis heterogénea
Electro-Fenton	Foto-Fenton
	Foto electro-Fenton

Recientemente, los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO) han cobrado gran interés como una alternativa para el tratamiento de un amplio rango de contaminantes orgánicos [14]. En estos procesos las especies oxidantes se generan continuamente por medio de reacciones electroquímicas. Los PEAO comúnmente usados son oxidación anódica (OA), electro-Fenton (EF), foto electro-Fenton (FEF) y foto electro-Fenton solar (FEFS).

1.1.2.1. Oxidación anódica (OA)

Este proceso involucra la oxidación de las moléculas orgánicas por distintas vías:

(i) transferencia de electrones directamente desde el ánodo hacia la molécula orgánica y (ii) oxidación indirecta por medio de especies reactivas de oxígeno (por sus siglas en inglés ROS) fisisorbidas en la superficie del ánodo (M), incluyendo el potente radical $\bullet\text{OH}$ que se forma de acuerdo a la ec. (1.1). Estos dos mecanismos son fuertemente dependientes de la naturaleza del ánodo, ya que cuando se utilizan ánodos activos como los basados en óxidos metálicos (IrO_2 , Ti/RuO_2 , etc.) los radicales $\text{M}(\bullet\text{OH})$ son transformados parcialmente en un superóxido (MO) (ec. (1.2)) [15], el cual tiene un poder oxidante menor que su predecesor y es el principal responsable de la oxidación por esta ruta. Por otra parte cuando se usan electrodos no activos, como el electrodo de diamante dopado con boro (DDB), debido a su alto sobrepotencial para la oxidación de O_2 , se produce una gran cantidad de radicales $\bullet\text{OH}$ que permanecen fisisorbidos en la superficie del mismo en la forma $\text{DDB}(\bullet\text{OH})$ ec. (1.3), lo cual permite altos porcentajes de mineralización en comparación con los electrodos antes mencionados.



Por otra parte, cuando se usan electrodos de tipo carbonáceos como cátodos [16–18], adicionalmente, se promueve la reducción de O_2 vía dos electrones

según la ec. (1.4) teniendo como producto H_2O_2 , proceso que es descrito comúnmente por algunos autores como OA- H_2O_2 [11,19].



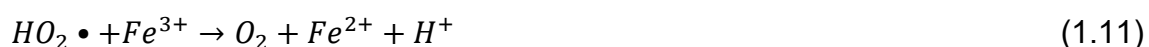
Otras especies con un poder oxidante menor también pueden ser producidas durante la oxidación anódica como especies reactivas de oxígeno, o especies generadas a partir de iones existentes en el medio, por ejemplo cuando se tiene presencia de ácido sulfúrico y sulfato de sodio como electrolito soporte, se puede formar el ion persulfato de acuerdo a la ec. (1.5) y (1.6), O_3 por la ec. (1.7) y H_2O_2 debido a la dimerización de los radicales $M(\bullet OH)$ de acuerdo a la ec. (1.8) [20]. Estas especies pueden contribuir positivamente a la degradación de moléculas orgánicas.



1.1.2.2. Electro-Fenton (EF)

El proceso EF está basado en la clásica reacción de Fenton (ec. 1.9) realizada en 1894 por el ingeniero H.J.H. Fenton y descrita formalmente por Haber y Weiss en 1934, en la cual el H_2O_2 se descompone catalíticamente en presencia de Fe^{2+} en un medio ácido con un pH óptimo entre 2.8-3.0, produciendo grandes

cantidades de radicales $\bullet OH$ [21]. El Fe^{3+} puede ser reducido a Fe^{2+} por medio de la reacción Fenton-like (ec. 1.10 y 1.11) pero la velocidad de regeneración ($k_1=2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) es mucho más baja que la de la reacción de Fenton ($k=63 \text{ s}^{-1}$), por lo que el Fe^{3+} se acumula al pasar el tiempo, desacelerando la reacción y reduciendo la eficiencia del proceso [11].



En el proceso EF, el H_2O_2 es electrogenerado *in situ* de forma continua por medio de la reducción catódica de oxígeno vía 2 electrones (ec. (1.4)) en medio ácido. Adicionalmente, el Fe^{3+} producido durante la reacción de Fenton puede ser reducido catódicamente a Fe^{2+} (ec. (1.12)), regenerando así el catalizador y mejorando el rendimiento del proceso [22].

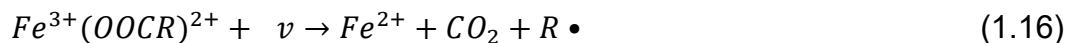


Cuando se suministra un exceso de Fe^{2+} o de H_2O_2 , pueden llevarse a cabo reacciones parásitas (ec. (1.13) y (1.14)) que actúan como secuestradores del radical hidroxilo, reduciendo así la eficiencia del proceso, por lo cual se debe buscar operar el proceso en la relación óptima de Fe^{2+}/H_2O_2 [22].



1.1.2.3. Foto electro-Fenton (FEF) y foto electro-Fenton solar (FEFS)

Cuando la solución que es tratada por medio del proceso EF se expone a irradiación con luz UV proveniente de una lámpara o del sol, el proceso se denomina FEF o FEFS respectivamente [22]. En estos dos procesos la eficiencia global se ve favorecida por la foto-reducción de los hidroxicomplejos de Fe^{3+} , principalmente del ion $FeOH^{2+}$. Este complejo ha sido descrito por Brillas *et al.* 2009 [11] como la principal especie que se forma en el intervalo de pH de 2.8 – 3.5, que es el pH común de trabajo y adicionalmente presenta elevada absorción de luz UV. El resultado es la regeneración del catalizador y producción adicional de radicales $\bullet OH$ (ec. (1.15)). Por otra parte, en el proceso FEF también se lleva a cabo la fotólisis de los complejos formados entre especies orgánicas (principalmente ácidos carboxílicos) y el Fe^{3+} presente en la solución, de acuerdo a la ecuación (1.16), dando como resultado la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} además de contribuir sustancialmente a la mineralización. El proceso FEFS implica una compleja secuencia de reacciones químicas y electroquímicas, que ocurren algunas de forma simultánea o en serie, en la figura 1.2 se muestra un esquema de las principales reacciones involucradas en el proceso FEFS [22].



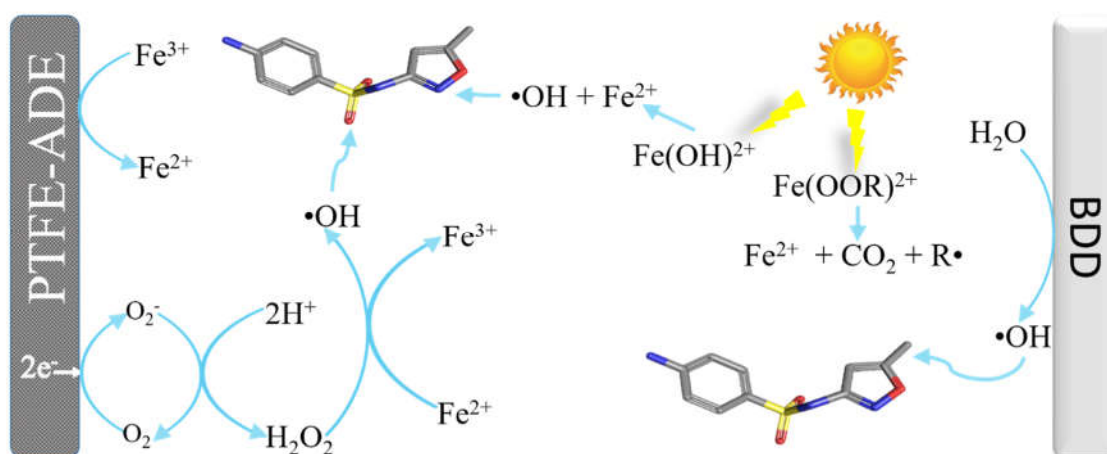


Figura 1.2. Representación esquemática de los principales mecanismos de reacción involucrados en el proceso FEFS.

1.2. Antecedentes

Los PAO han sido ampliamente investigados durante las últimas 3 décadas, con éxito en la degradación de distintos contaminantes orgánicos incluyendo el SMX [6,15,23,24]. Nasuhoglu et al [25] en el 2011 evaluaron la degradación del SMX por medio de fotólisis directa y por fotocátalisis heterogénea usando TiO_2 , como catalizador, empleando como fuente de radiación una lámpara de Hg – Ar Germicidal UV-C con emisión a una longitud de onda $\lambda=254$ nm. Lograron la degradación en tiempos cortos (10 min) por medio de fotólisis directa en soluciones conteniendo hasta 12 mg L^{-1} SMX; sin embargo, evidenciaron un bajo porcentaje de mineralización (20%). Por otra parte, reportaron que al usar TiO_2 obtuvieron mejores resultados alcanzando hasta 87% de disminución en la DQO después de 6 h de degradación. Además realizaron pruebas de toxicidad con *Daphnia magna* y concluyeron que el efluente remanente presenta mayor porcentaje de inhibición que el inicial, lo que indica que los subproductos que

quedaron en solución (3-Amino-5-metilisoxazol, *p*-benzoquinona,) son mucho más tóxicos que la molécula original.

Ioannidou *et al.* 2017 [26] también estudiaron la degradación fotocatalítica del SMX usando TiO₂ P25 modificado con tungsteno, evaluando el efecto de la composición de la matriz en el comportamiento de la degradación y el cambio en la toxicidad de la solución luego del tratamiento. Al final del estudio encontraron que cuando el proceso se llevó a cabo en agua residual, la velocidad de degradación es reducida hasta 7 veces, respecto a la degradación en agua ultra pura. Al realizar el análisis de los subproductos en el final de la degradación, pudieron detectar por medio de análisis en HPLC acoplado a espectrometría de masas, 11 subproductos aromáticos. Al realizar la evaluación de la actividad antimicrobiana del efluente, encontraron que la carga orgánica remanente sigue siendo tóxica para las bacterias *Escherichia coli* y *Enterococcus Faecalis*.

En 2009 y 2014 Trovó *et al.* [12] y Dias *et al.* [27] respectivamente, llevaron a cabo la degradación del SMX en planta piloto (39 L y 15 L respectivamente) mediante el proceso foto Fenton solar, con relaciones Fe²⁺:H₂O₂ 1:100 logrando hasta 80% de mineralización del SMX en el caso de Trovó *et al.* y 1:20 logrando como máximo 70% en el caso de Dias *et al.* En estos dos trabajos se degradaron soluciones con concentración inicial de SMX entre 20 – 50 mg L⁻¹, lo que demuestra la efectividad en la aplicación de este tipo de procesos en planta piloto con volúmenes de solución de hasta 40 L; sin embargo, en este caso, la principal limitante fue el consumo del H₂O₂ añadido que representa ciertas dificultades

técnicas como transporte y almacenamiento lo que finalmente se ve reflejado en altos costos.

Durante los últimos 15 años, se han enfocado grandes esfuerzos en la investigación y desarrollo de los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO), que como ya se mencionó anteriormente, se caracterizan principalmente por generar las especies oxidantes electroquímicamente, tal es el caso de la OA, proceso que fue empleado por Lin *et al.* en el 2013 [28] quienes usaron un electrodo basado en óxidos metálicos mixtos (ánodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/Ce-PbO}_2$) en la degradación de 25 mL de una solución que contenía 100 mg L^{-1} de SMX, alcanzado hasta 90 % de mineralización después de 60 min de electrólisis; sin embargo, la relación área de electrodo/volumen fue significativamente grande ($3900 \text{ cm}^2 \text{ L}^{-1}$) comparada con la de otros trabajos como el de Dirany *et al.* [6] quienes degradaron soluciones de SMX con concentraciones de hasta 300 mg L^{-1} por medio de dos distintos PEAO (OA- H_2O_2 y EF), alcanzando un grado de mineralización del 7% por medio OA- H_2O_2 y hasta 91% por medio de EF requiriendo un prolongado tiempo de electrólisis (600 min), con una relación área de electrodo/volumen de $280 \text{ cm}^2 \text{ L}^{-1}$, lo que implica altos costos de operación debido a la relación entre el área de electrodo y volumen tratado que sería desfavorable técnicamente hablando.

Sin embargo, pocos estudios se han llevado a cabo sobre la degradación de SMX empleando foto electro-Fenton FEF y hasta el momento de la redacción de este documento no se han reportado trabajos relacionados con la degradación y mineralización del SMX por FEFS en planta piloto. Wang *et al.* [5] en 2011,

evaluaron la degradación de 125 mL de una solución conteniendo SMX en concentraciones de hasta 300 mg L⁻¹, por medio de OA, OA-H₂O₂, OA-H₂O₂-UVA, EF y FEF usando cátodo de fibra de carbón activado y un electrodo basado en RuO₂/Ti como ánodo ambos con un área efectiva de 16 cm², logrando para el caso de una concentración inicial de 200 mg L⁻¹ y FEF mineralización del 80% en 360 min de reacción, mostrando la efectividad de este proceso. No obstante, solo evaluaron la aplicación de FEF mediante el uso de lámpara UV (365/264 nm), lo cual implica un costo adicional de operación y solo estudiaron el proceso a escala laboratorio.

Por lo tanto, se requiere profundizar en la investigación a escala piloto de la degradación de fármacos como el SMX por medio de FEFS, con el fin de evaluar las variables y el comportamiento del proceso para enfocarlo hacia la aplicación a escala industrial, buscando no solo la degradación del fármaco inicial, sino también, su mineralización y la de los intermediarios formados.

Hipótesis

La aplicación del proceso foto electro-Fenton en una planta piloto solar, usando una celda tipo filtro prensa acoplada a un reactor solar tipo CPC, conduce a la mineralización completa del antibiótico sulfametoxazol.

1.3. Objetivo general

Mineralizar completamente el antibiótico sulfametoxazol implementando el proceso foto electro-Fenton en una planta piloto solar, usando una celda tipo filtro prensa con cátodo de difusión de aire y ánodo de DDB.

1.4. Objetivos específicos

- 1- Realizar pruebas preliminares de verificación de buen funcionamiento de la planta piloto solar, asegurando la electro-generación de peróxido de hidrógeno.
- 2- Desarrollar un diseño de experimentos para identificar las condiciones que permitan la mineralización completa del SMX con mayor eficiencia, variando la densidad de corriente, el flujo y la temperatura.
- 3- Comparar la degradación y mineralización del SMX por oxidación anódica, electro-Fenton y foto electro-Fenton.
- 4- Implementar un método de análisis cromatográfico para el seguimiento de la concentración de SMX.
- 5- Evaluar el grado de mineralización del SMX mediante la determinación del COT.
- 6- Identificar y cuantificar los ácidos carboxílicos generados durante la degradación, así como los iones inorgánicos liberados.

- 7- Evaluar la toxicidad del efluente tratado mediante las pruebas de inhibición de luminiscencia de *Vibrio fischeri*.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos

Todos los reactivos utilizados durante el desarrollo de estudio fueron grado analítico. Para los diferentes análisis realizados se usó agua bidestilada, en el caso de la preparación de la solución para los experimentos de degradación se usó agua del grifo, en la tabla 2 se listan los diferentes reactivos usados.

Tabla 2.1. Lista de reactivos usados

Compuesto	Formula química	Pureza (%)	Marca
Sulfametoxazol	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	99.5	Sigma Aldrich®
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	95-98	Baker
Sulfato de sodio anhidro	Na_2SO_4	98	LeMont
Oxisulfato de Titanio(IV)	$TiOSO_4 \cdot xH_2O$	99	Riedel-de Häen
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	99	CTR Scientific
Acetonitrilo	C_2H_3N	grado HPLC	Sigma Aldrich®
Ácido acético glacial	CH_3COOH	97	Baker
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	30 p/v	Jalmek
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4$	99.1	Fermont
Ácido oxámico	$C_2H_3NO_3$	98	Fermont
Ácido fumárico	$C_4H_4O_4$	116.1	Fermont
Ácido maleico	$C_4H_4O_4$	99	Fermont
Nitrato de potasio	KNO_3	99	CTR Scientific
Cloruro de amonio	NH_4Cl	99.5	CTR Scientific
Fenol	C_6H_5OH	90	Merck
Nitroprusiato de sodio	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	99	CTR Scientific
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	99	Alfa Aesar®
Hipoclorito de sodio	$NaClO$	Comercial	Clorox®
Kit DeltaTox	-	-	Modern Water Inc.

2.2. Equipos

2.2.1. Instrumentación

Analizador de Carbón Orgánico Total (Shimadzu/TOC-VCSH), Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución (Perkin Elmer/Serie 200), cromatógrafo de líquidos de alta resolución (Young Lin 9100) con arreglo de foto diodos PDA UV-vis, espectrofotómetro UV-Vis (Varian/Cary 50), Balanza analítica (Denver Instrument /TP-214), medidor de pH (Thermo Scientific/Orion 3 Star), Columna Bio-Rad Aminex HPX-87H, radiómetro global UV CUV 5 (Kipp & Zonen), Analizador de toxicidad portable DeltaTox® (Modern wáter Inc.).

2.2.2. Planta piloto solar

La planta piloto solar funcionando a reflujo total, está compuesta por un fotorreactor tipo colector parabólico compuesto (CPC) el cual fue modificado para operar con 3 tubos de borosilicato de 1.5 m y 5.5 cm de diámetro interno, con paneles de aluminio altamente anodizado, bomba centrífuga de acoplamiento magnético para agua modelo NH-100PX-Z con 0.25 HP marca GEpumps con flujo máximo de 900 L h^{-1} , el flujo volumétrico fue controlado por medio de una válvula tipo globo la cual fue previamente calibrada por medio de pruebas de caudal, a su vez este sistema fue acoplado a una celda electrolítica tipo filtro prensa con dimensiones 28 cm alto x 10 cm largo x 9 cm ancho, con ánodo de DDB sustrato de Nb (metaken) y electrodo de difusión de aire (EDA) de tela de carbón marca Sainergy ambos con un área efectiva de 64 cm^2 , la cual fue alimentada por un compresor de aire DeWALT serie D2002M-WK y finalmente una fuente de poder marca Digital modelo DC-303D. El CPC tiene una inclinación

en un ángulo de 25° , que es la adecuada para lograr la máxima incidencia de radiación solar en nuestro laboratorio en Monterrey, N.L. México (Latitud: $25^\circ 41' 29.8''$ N, Longitud: $100^\circ 18' 34.5''$ W) (Figura 2.1). Las pruebas solares fueron realizadas en días totalmente soleados de la primavera 2017, la intensidad promedio de irradiación medida durante la temporada fue de 35 W m^{-2} , variando entre 25 y 45 W m^{-2} .

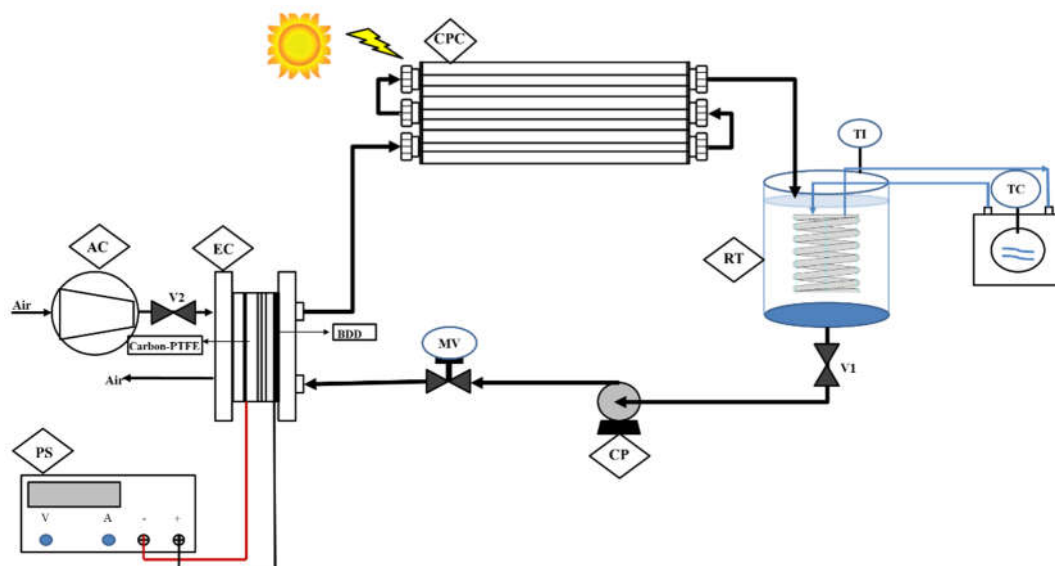


Figura 2.1. Representación esquemática de la planta piloto solar utilizada donde: **TI**: termómetro, **TC**: controlador de temperatura, **CP**: bomba centrífuga, **MV**: válvula manual, **V1**, **V2**: válvula de reservorio y aire respectivamente, **CPC**: reactor colector parabólico compuesto, **EC**: celda electroquímica, **AC**: compresor de aire, **RT**: tanque reservorio y **PS**: fuente de poder.

2.3. Métodos

2.3.1. Pruebas preliminares de electrogeneración de H_2O_2

Se llevaron a cabo experimentos para comprobar la correcta electrogeneración de H_2O_2 en el sistema. Las pruebas se realizaron en el intervalo de densidad de

corriente definido para el estudio (16, 31.5 y 47 mA cm⁻²), en un volumen total de 20 L conteniendo el electrolito soporte que fue Na₂SO₄ 0.050 M y con el pH ajustado a 3.0 usando H₂SO₄ al 5% v/v. El flujo volumétrico durante las pruebas se mantuvo constante en 586 L h⁻¹ y la temperatura en 35°C. Cada experimento se llevó a cabo durante 6 h de electrólisis, en ausencia de Fe²⁺ y en oscuridad.

2.3.2. Diseño de experimentos

Los experimentos de degradación por medio de FEFS, se llevaron a cabo siguiendo un diseño de experimentos tipo Box-Behnken. Se evaluaron 3 factores en dos niveles, densidad de corriente (X_1) (16 – 47 mA cm⁻²) escogidos de acuerdo a la capacidad de la fuente de poder disponible y debido a que se encuentran en el rango de trabajo reportado en literatura, flujo volumétrico (X_2) (272 – 900 L h⁻¹) y temperatura (X_3) (25 – 45 °C) y posteriormente se analizaron los resultados usando la metodología de superficie de respuesta (MSR), para evaluar los efectos de los tres factores sobre el porcentaje de mineralización después de 6 h de reacción (respuesta (Y_1)). Se llevaron a cabo un total de 15 experimentos incluyendo réplicas en el punto central en orden aleatorio, con el fin de optimizar el nivel de los factores estudiados. Aunque es sabido que la concentración de ion ferroso en solución, así como el pH, son parámetros que afectan el proceso FEFS, en este trabajo se mantuvieron constantes en una concentración de 0.3 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ y pH 3.0, basado en estudios previos [12,18]. El valor de los niveles para cada uno de los factores incluidos en el diseño de experimento fueron escogidos teniendo en cuenta su importancia en el proceso y con base en experimentos preliminares realizados en nuestro grupo de

trabajo. En la tabla 2.2 se muestra el set de experimentos de acuerdo al diseño experimental Box-Behnken.

El software usado para el análisis y ajuste de los datos fue Design Expert® versión 7. Se usaron ANOVA, superficies de respuesta y coeficientes de correlación (R^2) para el análisis de los efectos de cada factor y para evaluar el ajuste del modelo obtenido, así como la función de optimización para encontrar los valores óptimos para cada factor, con el máximo porcentaje de mineralización como objetivo.

Tabla 2.2. Set de experimentos para la optimización del proceso FEFS.

Experimento	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Flujo volumétrico (L h ⁻¹)	Temperatura (°C)
1	16 (-1)	272 (-1)	35 (0)
2	47 (1)	272 (-1)	35 (0)
3	16 (-1)	586 (1)	35 (0)
4	47 (1)	586 (1)	35 (0)
5	16 (-1)	900 (0)	25 (-1)
6	47 (1)	900 (0)	25 (-1)
7	16 (-1)	900 (0)	45 (1)
8	47 (1)	900 (0)	45 (1)
9	31.5 (0)	272 (-1)	25 (-1)
10	31.5 (0)	586 (1)	25 (-1)
11	31.5 (0)	272 (-1)	45 (1)
12	31.5 (0)	586 (1)	45 (1)
13	31.5 (0)	900 (0)	35 (0)
14	31.5 (0)	900 (0)	35 (0)
15	31.5 (0)	900 (0)	35 (0)

2.3.3. Experimentos en planta piloto solar

Se prepararon 20 L de una solución conteniendo 50 mg L⁻¹ de SMX y 0.05 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte, la cual fue ajustada a pH 3.0 usando H₂SO₄ 5% v/v, esta solución fue introducida al tanque reservorio y mantenida ahí hasta alcanzar la temperatura requerida por medio del intercambiador de calor. Una vez alcanzada la temperatura deseada en el tanque, se adicionó la sal ferrosa para obtener una concentración de 0.3 mmol L⁻¹ de iones Fe²⁺ y se encendió la fuente de poder ajustando la intensidad de corriente para obtener el valor de densidad de corriente según el experimento. Posteriormente la solución fue transportada hacia la planta piloto por medio de la bomba centrífuga de acoplamiento magnético. La celda electroquímica fue acoplada al foto-reactor tipo CPC modificado para operar con 3 tubos de borosilicato (150 cm de longitud y 5.5 cm de diámetro interno) con un volumen iluminado de 10.2 L. El flujo volumétrico fue ajustado por medio de una válvula manual mientras que la temperatura se controló usando un serpentín de vidrio alimentado por medio de un baño termostático de recirculación. Para el caso de las pruebas con OA-H₂O₂ y EF se cubrió el CPC usando una cubierta de lona. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos para la monitorización del decaimiento en la concentración de SMX, COT y de ácidos carboxílicos, iones provenientes del Nitrógeno y la evolución de la toxicidad bajo las condiciones óptimas.

2.3.4. Métodos analíticos

La concentración de SMX fue determinada usando cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en fase reversa, usando un cromatógrafo Perkin Elmer serie 200 equipado con una columna C-18 Thermo Scientific Hypersil Gold (250 x 4.6 mm). La longitud de onda de detección fue definida realizando un barrido del espectro de absorción del SMX, determinando el máximo de absorbancia en 270 nm, la fase móvil consistió de una mezcla de acetonitrilo:ácido acético 0.2% v/v (45:55) en un flujo de 1 mLmin⁻¹. Se construyó una curva de calibración en el intervalo de concentración de 0.5 – 50 mg L⁻¹ (ver Anexo 1).

El pH de la solución fue medido con un medidor de pH Thermo Scientific Orion Star A111. El H₂O₂ generado fue cuantificado espectrofotométricamente mediante la formación de un complejo con oxisulfato de titanio (IV) y el peróxido de hidrógeno medido en una longitud de onda $\lambda=410$ nm [29]. Para realizar el seguimiento del grado de mineralización durante la degradación del SMX, se llevó a cabo la cuantificación del carbono orgánico total (COT) mediante un analizador TOC-VCSN analyzer Shimadzu. El análisis de la evolución de ácidos carboxílicos como productos finales de la degradación se llevó a cabo usando cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con exclusión iónica usando un cromatógrafo YL9100 con arreglo de fotodiodos, equipado con una columna de exclusión iónica Bio-Rad Aminex HPX87H (300 x 7.8 mm (i.d.) en una longitud de onda de detección de $\lambda=210$ nm. La fase móvil fue H₂SO₄ 4 mM en un flujo de 0.8 mL min⁻¹ y los cromatogramas exhibieron picos para ácido oxálico (t_R =5.8 min), maleico (t_R =6.7 min), oxámico (t_R =7.3 min), fórmico (t_R =13.2 min) y

fumárico ($t_R = 14.6$ min), a partir de los cuales se construyeron las correspondientes curvas de calibración (Anexo 2).

Para la determinación del ion NO_3^- se usó el método espectrofotométrico estándar, que consiste en la medición directa de la muestra previamente acidificada con HCl 1N y medido espectrofotométricamente en una longitud de onda $\lambda = 220$ nm; sin embargo, como los compuestos orgánicos que pueden estar presentes en solución también presentan absorción en esta longitud de onda, fue necesario realizar una corrección determinando la absorbancia a $\lambda = 275$ nm, en la cual también absorben los orgánicos pero no el nitrato. Finalmente se obtuvieron los resultados graficando concentración vs absorbancia corregida. Por otro lado, para la cuantificación del ion NH_4^+ se empleó el método estándar del azul de indofenol, el cual se basa en la formación de monocloroamina entre el hipoclorito de sodio y el amonio, que luego en presencia de fenol y catalizado por nitroprusiato de sodio forma un complejo con coloración azul intenso, el cual puede ser cuantificado espectrofotométricamente en una longitud de onda $\lambda = 630$ nm [30].

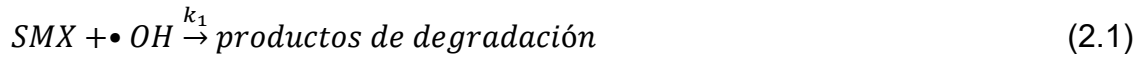
Finalmente para la evaluación de la toxicidad del efluente se utilizó el método Microtox empleando un equipo portátil DeltaTox® de Modern Water. Microtox utiliza la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri*, que es una bacteria marina no patógena para determinar la toxicidad de una sustancia o un sustrato en particular como en este caso el SMX. Como parte de su metabolismo, esta bacteria emite luz propia, la cual es medida como luminiscencia por medio del equipo Deltatox®, posteriormente, al ser expuesta a la sustancia tóxica se presenta un decremento

en la emisión de luz y de esta manera, el porcentaje de cambio en la luminiscencia puede ser correlacionado directamente con la toxicidad de la solución evaluada, presentado como un porcentaje de inhibición.

La elección de la bacteria *V. fischeri* se basa principalmente en el hecho de que ésta puede ser almacenada en congelación hasta el momento de su uso, ya que puede conservarse por varios meses a una temperatura de -20°C en estado de latencia hasta su reconstitución. Se deben tener ciertas precauciones en la aplicación de la metodología como: garantizar que el pH de la muestra se encuentre entre 6–8 unidades, la temperatura de los viales debe ser aproximadamente 15°C para evitar choques térmicos y si la muestra contiene una concentración elevada de sales es necesario realizar diluciones ya que esto puede conllevar a una estimulación de la bioluminiscencia excesiva de las bacterias, resultando en medidas erróneas. La muestra fue considerada tóxica cuando la bacteria presentó una inhibición en la luminiscencia igual o mayor al 50% (EC₅₀), para una determinada concentración de muestra teniendo como referencia un control que contenía solamente la bacteria en el medio salino [12].

2.3.5. Evaluación de la cinética de degradación de sulfametoxazol

La cinética de degradación del SMX bajo los procesos aplicados se ajustó a un modelo de pseudo-primer orden, una aproximación comúnmente usada para describir la cinética de degradación en este tipo de procesos, donde el principal responsable de la oxidación de las moléculas orgánicas es el radical $\bullet\text{OH}$ [5,6,31]. Con base en esta última afirmación la degradación del SMX por radicales hidroxilo está dada en forma general por la expresión (2.1):



Por consiguiente la velocidad de degradación del SMX estaría dada por la razón de cambio (2.2):

$$\frac{d[SMX]}{dt} = k_1[SMX][\bullet OH] \quad (2.2)$$

Por otra parte al ser el radical hidroxilo un agente oxidante que ataca no selectivamente a la materia orgánica, es también consumido por la materia orgánica diferente al SMX que se encuentra en el medio, además de los agentes secuestrantes (S), por lo tanto este efecto puede ser expresado por la ec. (2.3).



Las principales fuentes de generación de radicales hidroxilo en el proceso de FEFS comprende las de OA-H₂O₂ (oxidación del agua en la superficie del ánodo), EF (reacción de Fenton) y FF (fotólisis de los complejos Fe(OH)²⁺), por lo cual la expresión para el cambio en la concentración de radicales •OH resulta:

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = k_2[H_2O_2][Fe^{2+}] + k_3[Fe(OH)^{2+}] - k_1[SMX][\bullet OH] - k_s[S][\bullet OH] \quad (2.4)$$

Donde k₂ y k₃ corresponden a las constantes cinéticas de la velocidad de las reacciones (1.9) y (1.15) respectivamente. Si evaluamos el cambio en la concentración de radicales bajo la aproximación de condición de pseudo-estado estable, la concentración de radicales hidroxilo sería constante lo que se puede expresar por medio de (2.5) y por lo tanto, de imponer esta suposición en la ec. (2.4) se obtiene la expresión (2.6).

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = 0$$

(2.5)

$$[\bullet OH] = \frac{k_2[H_2O_2][Fe^{2+}] + k_3[Fe(OH)^{2+}]}{k_1[SMX] + k_s[S]}$$

(2.6)

Al reemplazar la expresión para la concentración de radicales hidroxilo en la ec.

(2.2) se obtiene:

$$\frac{d[SMX]}{dt} = k_1[SMX] \frac{k_2[H_2O_2][Fe^{2+}] + k_3[Fe(OH)^{2+}]}{k_1[SMX] + k_s[S]} \quad (2.7)$$

En el tiempo inicial la concentración de SMX es mucho mayor que la concentración de S, por lo que la velocidad de degradación sería constante, es decir, de orden cero. Inmediatamente después de esta etapa la concentración de S es mayor lo que implica que en el denominador de la ec. (2.7) $k_1[SMX] + k_s[S] \approx k_s[S]$, por lo tanto esta expresión se puede sustituir por la expresión (2.8).

$$\frac{d[SMX]}{dt} = \frac{k_1[k_2[H_2O_2][Fe^{2+}] + k_3[Fe(OH)^{2+}]}{k_s[S]} [SMX] \quad (2.8)$$

Ó

$$\frac{d[SMX]}{dt} = k_{app}[SMX] \quad (2.9)$$

Donde:

$$k_{app}(s^{-1}) = \frac{k_1[k_2[H_2O_2][Fe^{2+}] + k_3[Fe(OH)^{2+}]}{k_s[S]}$$

Es la constante aparente de pseudo-primer orden y está relacionada con las diferentes fuentes de generación de radicales hidroxilo, y los subproductos de degradación que se generan durante las reacciones de oxidación de la molécula de SMX. Al integrar la ec. (2.9) resulta la expresión (2.10).

$$\ln \frac{[SMX]_0}{[SMX]_t} = k_{app} t \quad (2.10)$$

Cuando se grafica $\ln([SMX]_0/[SMX]_t)$ vs t resulta una línea recta donde la pendiente corresponde al valor de k_{app} , si los datos experimentales se ajustan correctamente a este modelo, se puede afirmar que la cinética de la degradación corresponde a una cinética de pseudo-primer orden [31].

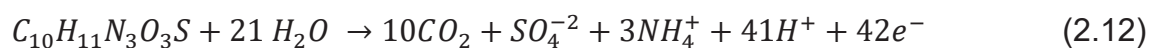
2.3.6. Eficiencia de corriente y consumo energético en la mineralización

Con el fin de comparar con cifras técnicas y analizar la viabilidad del proceso FEFS con respecto a OA-H₂O₂ y EF, además de su aplicabilidad a una mayor escala se emplearon los parámetros de eficiencia de corriente en la mineralización (MCE) y consumo energético (EC) por g de COT los cuales fueron estimados por las ecuaciones (2.11) y (2.13) [32].

$$MCE(\%) = \frac{n F V_s (COT)_t}{4.32 \times 10^7 m I t} \times 100 \quad (2.11)$$

Donde $(COT)_t$ es la disminución en el COT (mg carbono L⁻¹), F es la constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), V_s es el volumen total de solución, n es el número de electrones intercambiados en el proceso de mineralización de SMX (42 e⁻), asumiendo que este es mineralizado completamente siguiendo la ec. (2.12), m es el número de átomos de carbono en la molécula, I es la corriente aplicada (A),

t es el tiempo de electrólisis (h) y 4.32×10^7 es el factor de conversión para la homogenización de las unidades ($3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg carbono mol}^{-1}$).



$$\text{Consumo energético (kW (gTOC)}^{-1}) = \frac{E_{cel}It}{(COT)_t V_s} \quad (2.13)$$

Donde E_{cel} es el voltaje promedio de la celda durante el proceso de degradación (V), $(COT)_t$ es la disminución en el COT (mg carbono L^{-1}) y V_s es el volumen total de solución.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Electrogeneración de H_2O_2

En la figura 3.1 se presenta la evolución de la concentración de H_2O_2 con respecto al tiempo. Se observa que conforme se incrementa la densidad de corriente aplicada aumenta la concentración de H_2O_2 ; sin embargo, cuando la densidad de corriente se incrementó a 47 mA cm^{-2} el aumento en la concentración de peróxido no fue considerable, lo que se atribuye a la ocurrencia de reacciones laterales que ocurren generalmente cuando se aplican corrientes muy altas, tales como la evolución catódica de H_2 , que reducen la eficiencia de la electrogeneración [33].

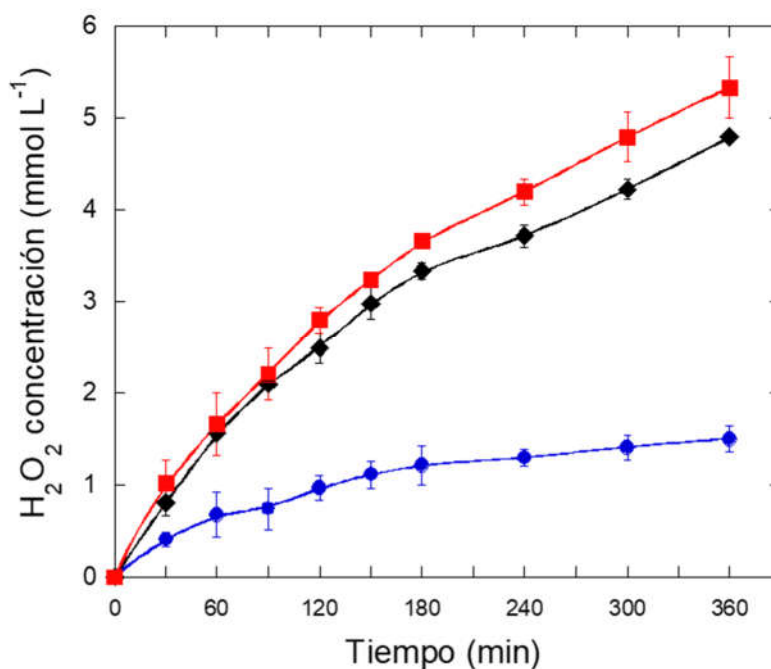


Figura 3.1. Evolución de la concentración del H_2O_2 electrogenerado en una solución conteniendo 0.050 M de Na_2SO_4 a $\text{pH } 3.0$ con diferentes densidades de corriente: ● 16 mA cm^{-2} , ◆ 31.5 mA cm^{-2} y ■ 47 mA cm^{-2}

Con el fin de explicar este comportamiento, se analizó la eficiencia de corriente (EC) durante la eletrogenación del peróxido la cual fue calculada de acuerdo a la ec. (3.1).

$$EC = \frac{nF[H_2O_2]V}{\int_0^t I dt} \times 100\% \quad (3.1)$$

Donde n es el número de electrones transferidos para la reducción de oxígeno ($2e^-$), F es la constante de Faraday ($96,486 \text{ C mol}^{-1}$), $[H_2O_2]$ es la concentración de peróxido de hidrógeno (mol L^{-1}), V es el volumen de la solución (L), I es la corriente aplicada (A) y t es el tiempo (s) [34].

En la figura 3.2 se muestran los resultados del cálculo de las EC donde se puede observar que cuando la densidad de corriente fue incrementada hasta 47 mA cm^{-2} , la eficiencia de corriente disminuyó de 96 a 84 % en la etapa inicial de la electrólisis, lo que concuerda con la disminución en la generación de H_2O_2 ; no obstante, cuando se aplicó la densidad de corriente más baja (16 mA cm^{-2}) la concentración de peróxido de hidrógeno disminuyó notablemente y por lo tanto la eficiencia de corriente fue menor, lo que se atribuye principalmente a que la transferencia de electrones tiende a ser más lenta y en consecuencia se ve desfavorecida la reacción de reducción de oxígeno [33].

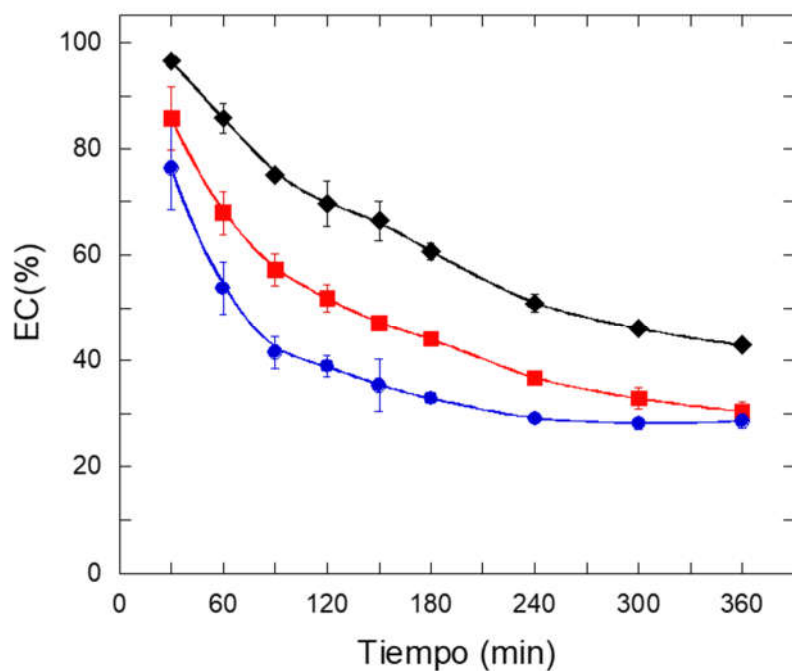


Figura 3.2. Eficiencia de corriente del H_2O_2 electrogenerado en una solución conteniendo 0.050 M de Na_2SO_4 y pH 3.0 en diferentes densidades de corriente: ● 16 $mA\ cm^{-2}$, ◆ 31.5 $mA\ cm^{-2}$ y ■ 47 $mA\ cm^{-2}$

Así mismo, se observa que la electrogeneración del H_2O_2 tiende a un comportamiento asintótico, donde la concentración del oxidante tiene una tendencia a permanecer constante. Este comportamiento se atribuye a que la tasa de acumulación en el sistema depende de la velocidad de descomposición del H_2O_2 en el ánodo (ec. (3.2) y (3.3)), en el punto de equilibrio la velocidad de generación llega a ser igual a la de descomposición y por esta razón se puede llegar a mantener una concentración constante [35].



3.2. Experimentos de degradación del sulfametoxazol por foto electro-Fenton solar

Una vez que se evaluó y comprobó la generación y acumulación de H_2O_2 en el sistema de reacción, se procedió a evaluar y optimizar los parámetros operativos para la mineralización de SMX por medio del proceso FEFS. A partir del diseño de experimentos Box-Behnken, resultaron 15 experimentos a realizar como se mostró en la tabla 2.2, durante los cuales se monitorizó el descenso en la concentración del SMX y el abatimiento del COT a través del tiempo. En las figuras 3.3 - 3.5 se muestra el comportamiento de la degradación durante las pruebas realizadas, donde se puede observar una rápida eliminación del SMX que fue completamente degradado en un tiempo máximo de 120 min y en algunos casos hasta en menos de 30 min de reacción.

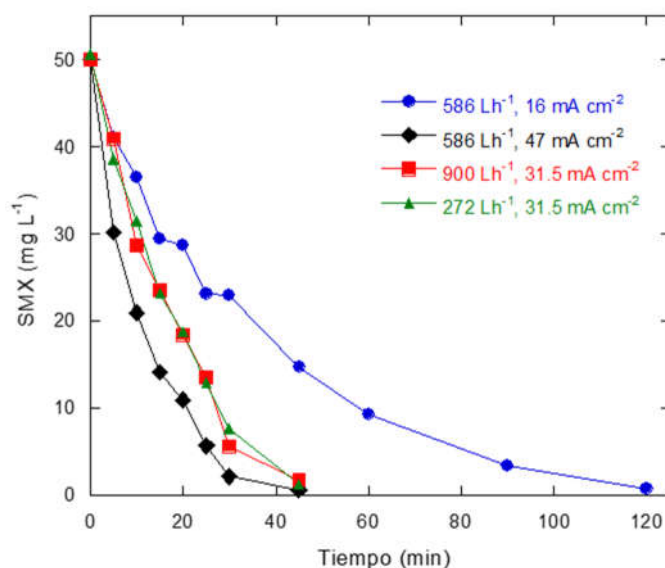


Figura 3.3. Degradación del SMX por FEFS variando flujo volumétrico y densidad de corriente a 25 °C.

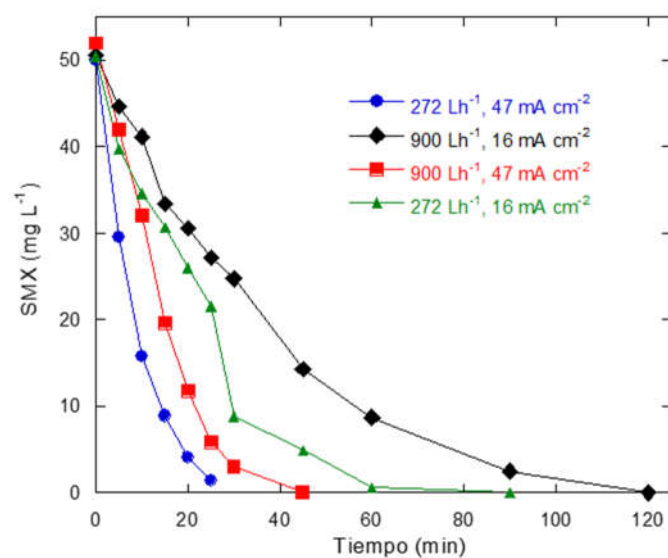


Figura 3.4. Degradación del SMX por FEFS variando flujo volumétrico y densidad de corriente a 35 °C.

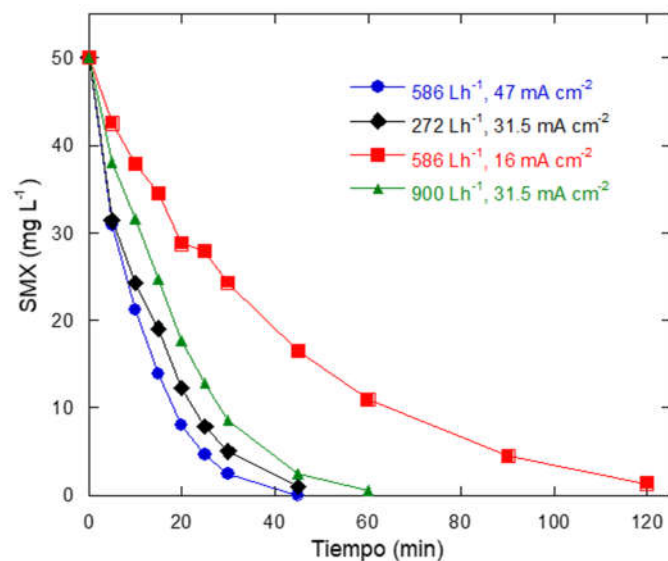


Figura 3.5. Degradación del SMX por FEFS variando flujo volumétrico y densidad de corriente a 45 °C.

Al comparar en los experimentos realizados a distintas temperaturas (figura 3.3, 3.4 y 3.5) se observó que el factor que presenta el mayor efecto en la rapidez de

degradación, fue la densidad de corriente. Mientras que el efecto de los otros dos factores fue despreciable.

Por otra parte, en relación a la mineralización del fármaco (Fig. 3.6), el efecto fue similar al de la degradación observándose una marcada dependencia de la densidad de corriente.

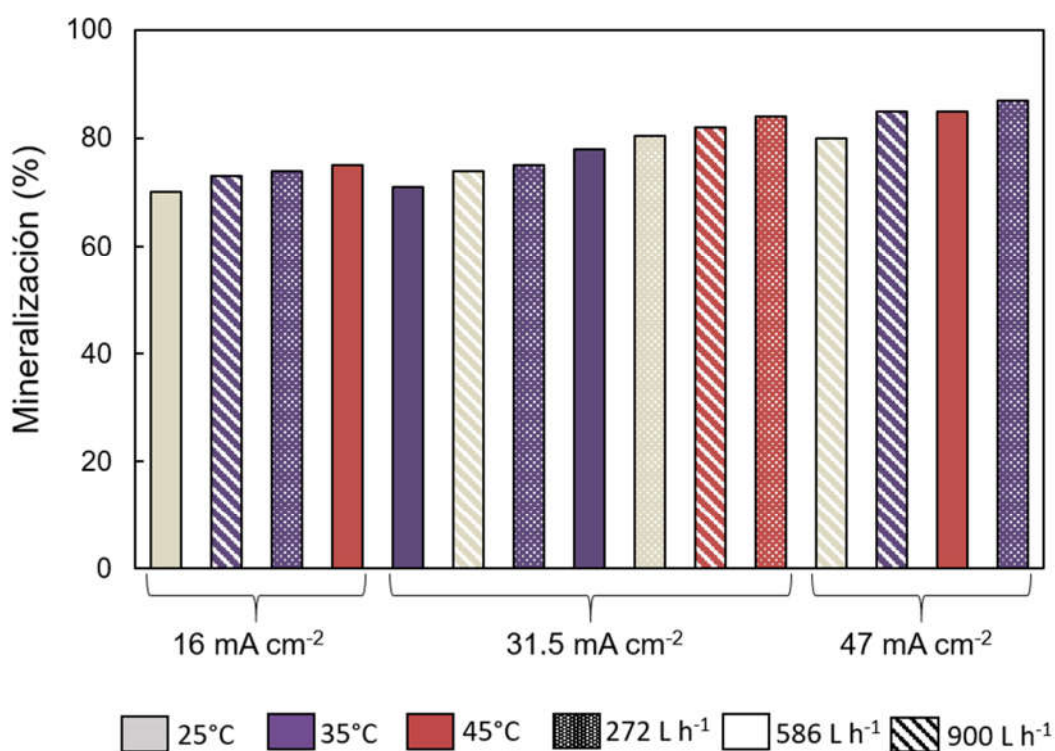


Figura 3.6. Mineralización del SMX durante el desarrollo del diseño de experimentos variando densidad de corriente, flujo volumétrico y temperatura.

Los experimentos con mayor porcentaje de mineralización resultaron ser aquellos en los que se aplicó la densidad de corriente más alta, lo cual tiene lógica debido a que a mayor densidad de corriente se generan más especies oxidantes por los diferentes procesos involucrados. Así mismo, se observó una variación

considerable de la respuesta de mineralización dentro del intervalo de estudio, oscilando entre valores de 70 a 87 %; No obstante, con el fin de interpretar los resultados obtenidos y encontrar los parámetros óptimos para la mineralización completa del SMX se realizó el análisis estadístico que se explica a continuación.

3.3. Análisis estadístico

Con los resultados obtenidos en la sección anterior se procedió a realizar el análisis estadístico para optimizar los parámetros del proceso. El modelo cuadrático de superficie de respuesta obtenido para la respuesta mineralización, y el ANOVA son presentados en la tabla 3.1 indicando la predicción del modelo con un intervalo de confianza del 95%. En la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos para el diseño de experimentos siguiendo el diseño de Box-Behnken vs los valores predichos por el modelo antes mencionado, los cuales fueron evidentemente cercanos con un error relativo promedio del 1.33 %, lo que indicó que el modelo desarrollado mostró una alta eficiencia en la descripción del comportamiento de la función respuesta mineralización, frente a la variación de los parámetros operativos del proceso FEFS en la mineralización del SMX.

El ANOVA mostró que el modelo resultó ser significativo en un valor $P < 0.023$, y adicionalmente el coeficiente de determinación del modelo ($R^2 = 0.9257$) indicó que el 93% de la variación de los datos pudo ser explicada por medio del modelo.

Tabla 3.1. Prueba ANOVA para la función respuesta Y (mineralización)

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrados medios	Valor F	Valor P
Modelo	396.5792	9	44.0644	6.9166	0.0232*
X ₁ -densidad de corriente	253.1250	1	253.1250	39.7319	0.0015*
X ₂ -flujo volumétrico	16.5313	1	16.5313	2.5948	0.1681
X ₃ -temperatura	57.7813	1	57.7813	9.0697	0.0297*
X ₁ X ₂	0.2500	1	0.2500	0.0392	0.8508
X ₁ X ₃	0.0000	1	0.0000	0.0000	1
X ₂ X ₃	5.0625	1	5.0625	0.7946	0.4135
X ₁ ²	5.5785	1	5.5785	0.8756	0.3924
X ₂ ²	54.8478	1	54.8478	8.6092	0.0325*
X ₃ ²	9.5016	1	9.5016	1.4914	0.2764
Residual	31.8542	5	6.3708		
Falta de ajuste	7.1875	3	2.3958	0.1943	0.8928
Error puro	24.6667	2	12.3333		
Total	428.4333	14			

Los valores con (*) denotan que son significativos

Tabla 3.2. Diseño Box-Behnken de tres factores para MSR y los valores de respuesta experimental y predicha (Y)

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	Y: Mineralización (%)	Valores ajustados según modelo (%)	Error relativo (%)
1	-1	-1	0	74	75	1.75
2	1	-1	0	87	87	0.07
3	-1	1	0	73	73	0.08
4	1	1	0	85	84	1.58
5	-1	0	-1	70	69	1.17
6	1	0	-1	80	80	0.53
7	-1	0	1	75	75	0.58
8	1	0	1	85	86	0.94
9	0	-1	-1	80	80	0.63
10	0	1	-1	74	75	1.15
11	0	-1	1	84	83	1.06
12	0	1	1	82	83	0.61
13	0	0	0	71	75	4.91
14	0	0	0	78	75	4.46
15	0	0	0	75	75	0.44

La falta de ajuste es un parámetro que permite medir cuanto falla el modelo, al representar datos experimentales que no son incluidos en la regresión, en este caso en el análisis ANOVA el valor de falta de ajuste resultó no significativo ($P>0.05$), confirmando que el modelo cuadrático es estadísticamente válido para la predicción de la función respuesta y puede ser utilizado para un análisis más extenso. Se obtuvo la función para la variable de respuesta mineralización con los coeficientes determinados y adquirió la forma que se presenta en la ec. (3.4).

$$\begin{aligned} \text{mineralización (\%)} = & 74.67 + 5.62X_1 + 1.44X_2 + 2.69X_3 + 0.25X_1X_2 + \\ & 1.13X_2X_3 + 1.23X_1^2 + 3.85X_2^2 + 1.60X_3^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Los factores con valor $P<0.05$ indicaron un efecto significativo en la variable respuesta mineralización, estos fueron la densidad de corriente, la temperatura y la forma cuadrática del flujo volumétrico. Con el fin de entender con mayor claridad el efecto de cada uno de los factores, se analizaron tales efectos en la variable de respuesta.

En los gráficos de efectos principales cuanto mayor y más pronunciada sea la pendiente de la línea formada, mayor es la magnitud del efecto de tal variable sobre la respuesta esperada. En la figura 3.7 se puede observar con mayor claridad el efecto de cada variable sobre la mineralización, en el caso de la densidad de corriente mostró un efecto positivo, que es consecuente con lo esperado que a pesar de que se pudo evidenciar un descenso en la eficiencia, se pudo observar que a mayores densidades de corriente se espera mayor producción de H_2O_2 , que es el responsable de producir los radicales $\bullet OH$ en la reacción de Fenton al reaccionar con el Fe^{2+} en solución, lo que se traduce en

mayor poder oxidante, además de otras especies oxidantes producidas mediante oxidación anódica que pudieron estar contribuyendo al proceso [18].

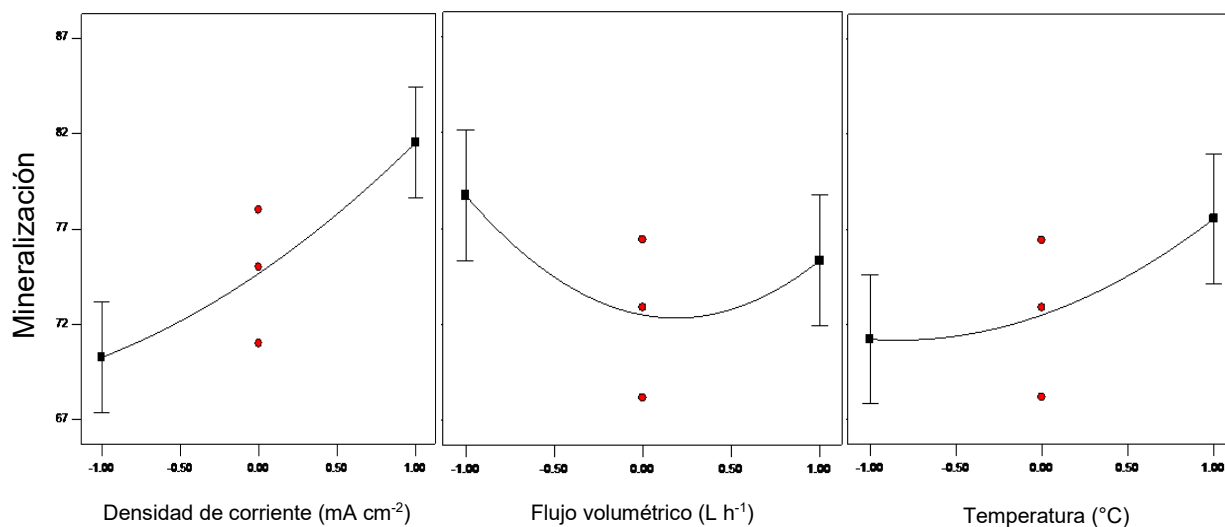


Figura 3.7. Gráfico de efectos principales para cada uno de los factores estudiados

Por otra parte, la temperatura también muestra un efecto positivo en la variable respuesta, lo que es consecuente con el hecho de que la mayoría de reacciones involucradas en el proceso en el seno de la solución, dependen exponencialmente de la temperatura (ley de Arrhenius), adicionalmente, al incrementar la temperatura se benefician los fenómenos de transferencia de masa y por lo tanto las reacciones electroquímicas también se ven favorecidas [22]. Finalmente al analizar el factor flujo volumétrico se puede observar que esta variable presenta un comportamiento inverso a las antes mencionadas, ya que fue inversamente proporcional a la variable de respuesta. En contraste con algunos autores los cuales refieren que a mayor flujo volumétrico se mejora el

rendimiento del proceso FEFS [36], en este trabajo se observó que en el nivel bajo del parámetro flujo volumétrico, fue en el que se encontraron los mejores resultados en términos de mineralización. Este comportamiento puede ser explicado debido a que la eficiencia global en el proceso, es mejorada en flujos volumétricos menores que permiten un mayor tiempo espacial por paso (τ_{pass}) dentro del sistema, lo que representa un mayor tiempo de contacto entre los reactantes [37,38]. Estos resultados también fueron analizados mediante MSR lo cual permitió representar gráficamente en tres dimensiones, los efectos de las variables independientes sobre la variable de respuesta en superficies de respuesta tridimensionales (figura 3.8); las cuales brindan un entendimiento mayor sobre el comportamiento de la función respuesta entre los intervalos donde no hay resultados experimentales.

3.4. Optimización del proceso foto electro-Fenton solar para la mineralización de sulfametoxazol

Con base en los modelos que describen cada una de las superficies de respuesta, se realizó la optimización numérica usando el software estadístico Design expert® 7, para obtener la condiciones óptimas de las tres variables analizadas dentro del intervalo de estudio.

3.4.1. Obtención de las condiciones óptimas basado en el diseño Box-Behnken

Se estableció como objetivo de la función de optimización, maximizar la variable de respuesta y bajo esta restricción las condiciones óptimas fueron flujo volumétrico 272 L h^{-1} , densidad de corriente 47 mA cm^{-2} y temperatura 45°C , para

las que el valor de respuesta mineralización predicho por el modelo fue de 90.23%. Para validar este resultado se llevó a cabo un experimento confirmatorio por duplicado usando las condiciones optimizadas, alcanzando 89.81% de mineralización, lo que representa una buena concordancia con el valor predicho por el modelo exhibiendo un error relativo de alrededor de 0.46%.

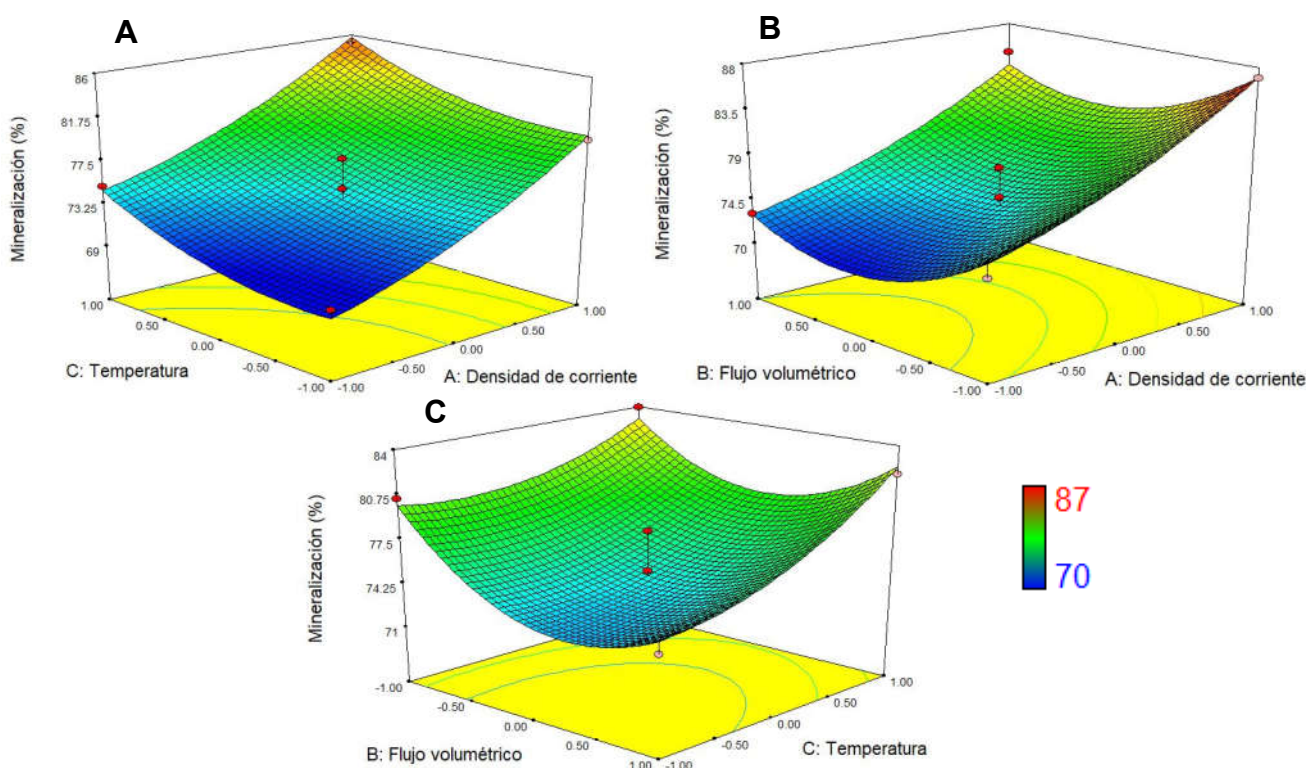


Figura 3.8. Gráficos de superficie de respuesta de los valores ajustados para la función respuesta mineralización mostrando los efectos interactivos de: **A.** temperatura vs densidad de corriente **B.** flujo volumétrico vs densidad de corriente y **C.** flujo volumétrico vs temperatura.

3.4.2. Comparación del foto electro-Fenton solar con: fotólisis directa, oxidación anódica-H₂O₂ y electro-Fenton

Bajo las condiciones optimizadas el desempeño del proceso FEFS fue comparado con la fotólisis, OA-H₂O₂ y EF (figura 3.9). Se observó durante los

experimentos que aunque la molécula del SMX es fotosensible no se alcanza una completa degradación durante los 360 min de exposición a la radiación solar directa durante el proceso de fotólisis, se puede apreciar en la figura 3.9A y 3.9B que se logra 20% de degradación y solamente 4% de mineralización. Este hecho puede ser explicado por la formación de subproductos de degradación, que eventualmente son más recalcitrantes y no pueden ser degradados por la luz solar [25].

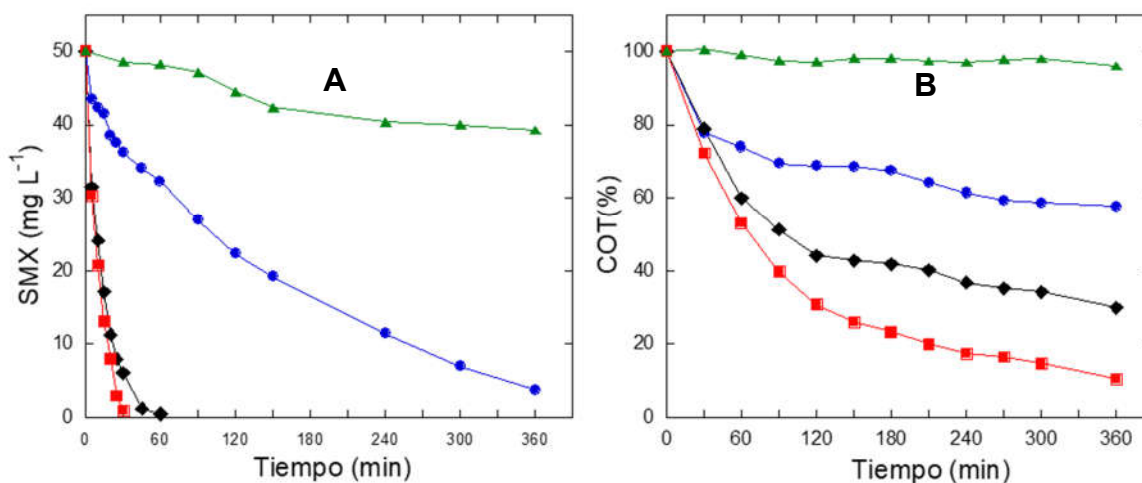


Figura 3.9. Comparación de la degradación de SMX, bajo las condiciones optimizadas: 47 mA cm^{-2} , 272 L h^{-1} y 45°C . **A:** Cambio en la concentración de SMX, **B:** Abatimiento del COT, por medio de: ▲ Fotólisis, ● OA-H₂O₂, ◆ EF, y ■ FEFS

Por otro lado en cuanto al desempeño de OA-H₂O₂ se observó un descenso más pronunciado en la concentración del SMX, en comparación con la fotólisis, alcanzando la degradación total después de 360 min de electrólisis, sin embargo el abatimiento del COT muestra apenas un 31% después del mismo tiempo, lo

cual se atribuye a que los radicales DDB(\bullet OH), principales responsables de la degradación en este proceso, se encuentran adsorbidos en la superficie del electrodo lo cual impone en el proceso una restricción por transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo [6,39].

Cuando se aplicaron los procesos EF y FEFS la degradación y mineralización del SMX fue significativamente mayor a los dos procesos antes mencionados. Como se puede observar en la figura 3.9A se logró degradación completa en 60 min con EF y en 30 min con FEFS. La superioridad de estos dos procesos se debe a que los radicales \bullet OH generados quedan disueltos en el seno de la solución y reaccionan inmediatamente con la materia orgánica presente exhibiendo velocidades de degradación mucho más altas que en los procesos heterogéneos como la oxidación anódica. En cuanto al porcentaje de mineralización cabe destacar que una vez transcurridos 90 min de reacción sólo se alcanzó 50% mediante EF en contraste con el 66% por medio de FEFS, lo que se atribuyó al efecto de la radiación UV en la foto-d Descarboxilación de los complejos formados entre el Fe(III) y los ácidos carboxílicos producidos durante la transformación de la molécula como se discutirá más adelante.

En un estudio reportado por Gonçalves *et al.* [40] describieron la degradación de una solución de SMX por medio de ozonización catalítica, con un porcentaje de mineralización del 45% en la etapa final del tratamiento, identificando como principales subproductos ácidos carboxílicos. Es por esto que se puede inferir que a los 90 min de degradación mediante FEFS los principales subproductos

que se están generando son ácidos carboxílicos de cadena corta, asegurando así un efluente no tóxico [41,42].

3.4.3. Análisis comparativo de la cinética de degradación

Para tener una comprensión más amplia sobre el poder oxidante del FEFS al compararlo con OA-H₂O₂ y EF, se realizó el análisis del comportamiento cinético de la degradación con cada proceso, haciendo un ajuste de los datos experimentales por medio del modelo de pseudo-primer orden descrito en la sección de metodología.

En todos los casos se observó un buen ajuste al modelo ($R^2 > 0.99$), como se puede ver en la figura 3.10, hubo una marcada diferencia principalmente entre los procesos que involucran la reacción de Fenton y el proceso OA-H₂O₂. La generación de las especies oxidantes en estos dos tipos de PEO difiere ampliamente, ya que en los procesos Fenton los radicales se generan en la fase acuosa mientras que en el caso de OA-H₂O₂ se generan en la superficie del ánodo. Por lo tanto, el orden de velocidad de reacción fue OA-H₂O₂ < EF < FEFS lo que se encuentra estrechamente relacionado con la expresión para la constante aparente deducida en la descripción del modelo cinético (ec. (3.5)).

$$\frac{k_1}{k_s[S]} < \frac{k_1[k_2[H_2O_2][Fe^{2+}]]}{k_s[S]} < \frac{k_1[k_2[H_2O_2][Fe^{2+}] + k_3[Fe(OH)^{2+}]]}{k_s[S]} \quad (3.5)$$

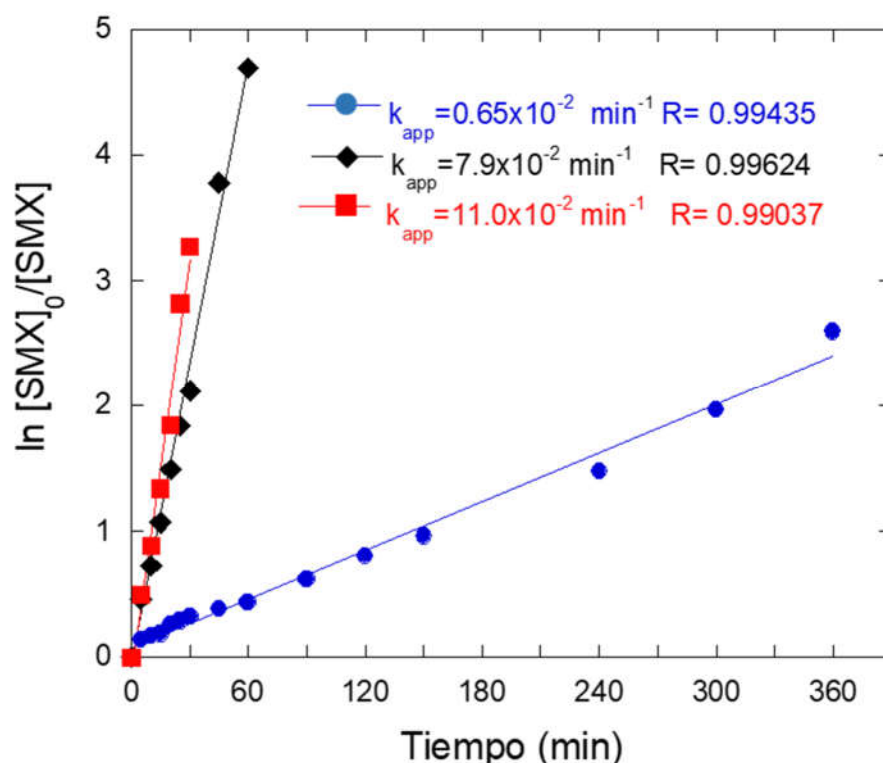


Figura 3.10. Análisis cinético de la degradación asumiendo ajuste a modelo de pseudo-primer orden para los procesos: ● OA-H₂O₂, ◆ EF, y ■ FEFS

3.5. Seguimiento de ácidos carboxílicos generados e iones inorgánicos liberados SMX

Es bien sabido que los principales subproductos de degradación de moléculas orgánicas, son ácidos carboxílicos de cadena corta debido a la ruptura de los anillos bencénicos presentes en la mayoría de estas sustancias [39,43]. Por medio de cromatografía de exclusión iónica fue posible determinar la presencia de los ácidos oxálico, oxámico, maleico y fumárico al nivel de trazas (<1 mg L⁻¹) en concordancia con distintos autores [6,39,44]. En el caso de los ácidos maleico y fumárico, estos provienen de la escisión del anillo de benceno, mientras que el ácido oxálico es el resultado de la oxidación de los primeros y el ácido oxámico

debe provenir de la degradación de derivados de nitrógeno [35]. En la figura 3.11 se muestran los perfiles de concentración obtenidos para cada uno de los ácidos detectados, durante el proceso de degradación.

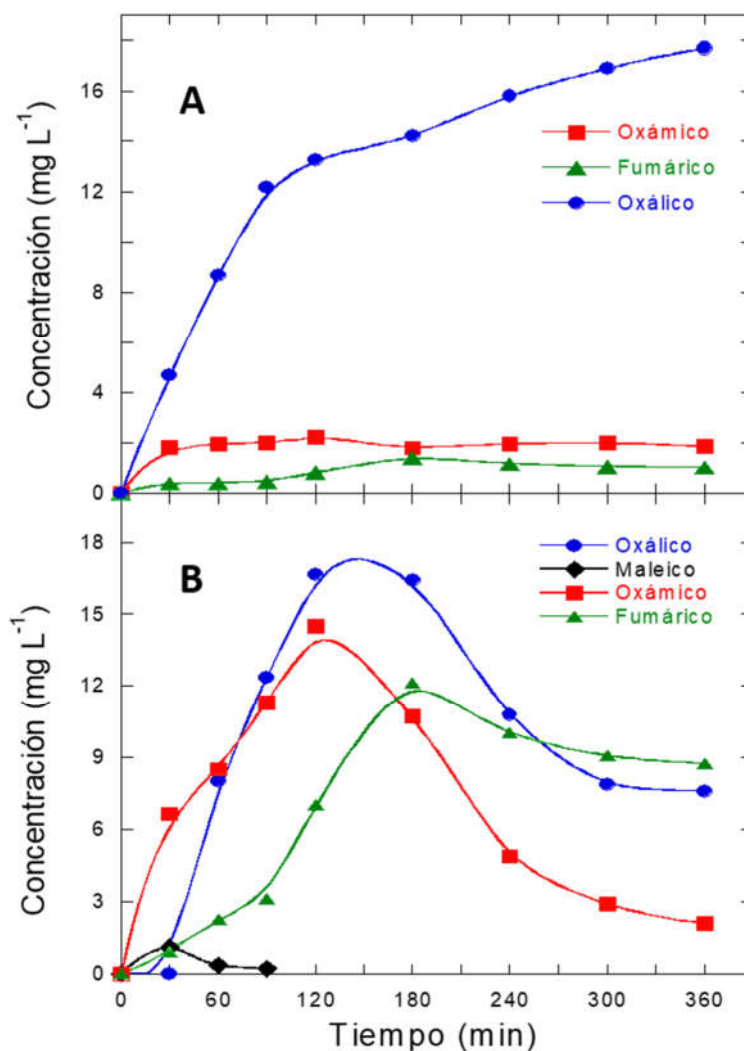


Figura 3.11. Evolución de la concentración de los ácidos carboxílicos detectados durante la degradación de SMX bajo las condiciones optimizadas por los procesos: **A.** EF y **B.**FEFS.

Los ácidos más recalcitrantes en ambos procesos resultaron ser el ácido oxálico, oxámico y fumárico, con una importante acumulación en el caso del proceso EF

alcanzando una concentración final de 17.9, 1.8 y 1.0 mg L⁻¹ respectivamente, lo que representa un 76% del COT total remanente. Esto indica que se formaron complejos estables con el Fe(III) que no fueron fácilmente oxidables por medio de las especies DDB(•OH) y •OH presentes durante la aplicación del proceso EF [46]. Por otra parte, cuando se aplicó el proceso FEFS, las concentraciones finales de ácido oxálico (0.68 mg L⁻¹), oxámico (0.20 mg L⁻¹) y fumárico (1.02 mg L⁻¹), representaron lo equivalente a 0.65 mg L⁻¹ de COT, contribuyendo así solo a un 16% del COT remanente.

Esto se atribuyó a la rápida oxidación lograda usando electrodo de DDB que al sumarse al efecto del aprovechamiento de la radiación solar en el reactor CPC, resultan en una combinación potente para la mineralización de los complejos altamente recalcitrantes como el Fe(III)-oxalato, Fe(III)-oxamato, Fe(III)-maleato y Fe(III)-fumarato formados durante el curso de la reacción (ec. 1.15 y 1.16) [23]. Cabe destacar que la concentración de los diferentes ácidos fue significativamente baja con respecto a trabajos previos donde ya ha sido degradado este antibiótico, como es el caso de Wang *et al.* 2011 [5] en el que durante la degradación de SMX en una solución conteniendo 200 mg L⁻¹ mediante FEF, se cuantificaron concentraciones de ácido oxálico de hasta 38 mg L⁻¹, mientras que en el presente trabajo se detectó un máximo de 1.5 mg L⁻¹ en la degradación de 50 mg L⁻¹ mediante FEFS.

En la determinación de los iones provenientes del N molecular en el SMX (NO_3^- y NH_4^+) se usaron los métodos espectrofotométricos estándar descritos en la metodología. El contenido inicial de N teórico en la molécula de SMX es 8.29 mg L^{-1} , se midió la concentración de iones NH_4^+ y NO_3^- en la etapa inicial de la reacción de degradación y no fueron detectados. A pesar de esto, al transcurrir el proceso de degradación como se muestra en la figura 3.12, se evidenció una rápida liberación hasta alcanzar una concentración máxima en la etapa final de degradación de 4.82 mg L^{-1} de NH_4^+ y 2.44 mg L^{-1} de NO_3^- , que corresponden a un 48% y 6.7% del contenido inicial de nitrógeno respectivamente. Por otra parte, en el final de la degradación se detectó presencia de ácido oxámico el cual representa un 0.4% del contenido de N inicial. Lo que lleva a concluir que un porcentaje significativo del contenido inicial fue liberado en formas volátiles de N, como N_2 y N_xO_y como ha sido reportado previamente para moléculas que contienen nitrógeno en su estructura [45].

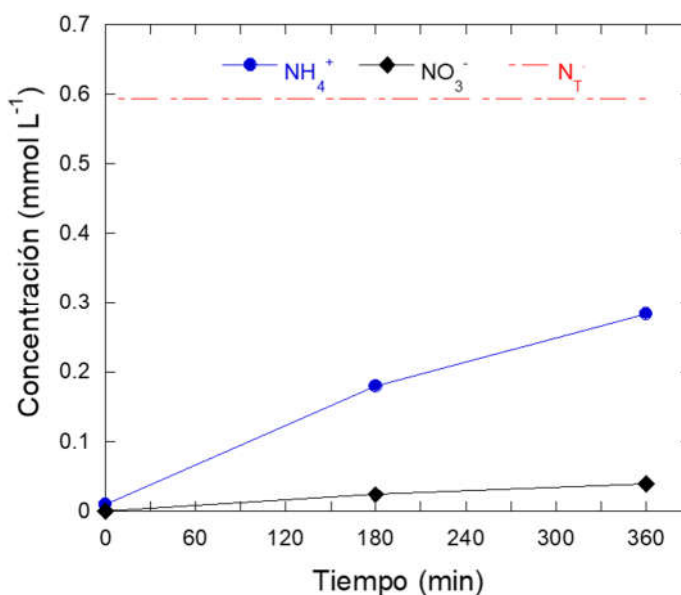


Figura 3.12. Liberación de iones inorgánicos NH_4^+ y NO_3^- durante la degradación de SMX por FEFS bajo las condiciones optimizadas.

3.6. Evolución de la toxicidad

Un factor clave a evaluar durante procesos de tratamiento de agua contaminada con moléculas orgánicas tales como el SMX, es la toxicidad del efluente, ya que como ha sido reportado previamente, durante la degradación de este tipo de compuestos se pueden generar subproductos incluso más tóxicos que la molécula original [12,26,46]. Por lo tanto es importante garantizar que el efluente tratado se encuentre libre de compuestos tóxicos, por lo que en el presente trabajo se realizó la evaluación de la toxicidad durante 3 etapas distintas del proceso, determinadas de acuerdo al comportamiento en la generación de subproductos, por medio de bioensayos usando el organismo *Vibrio fischeri*.

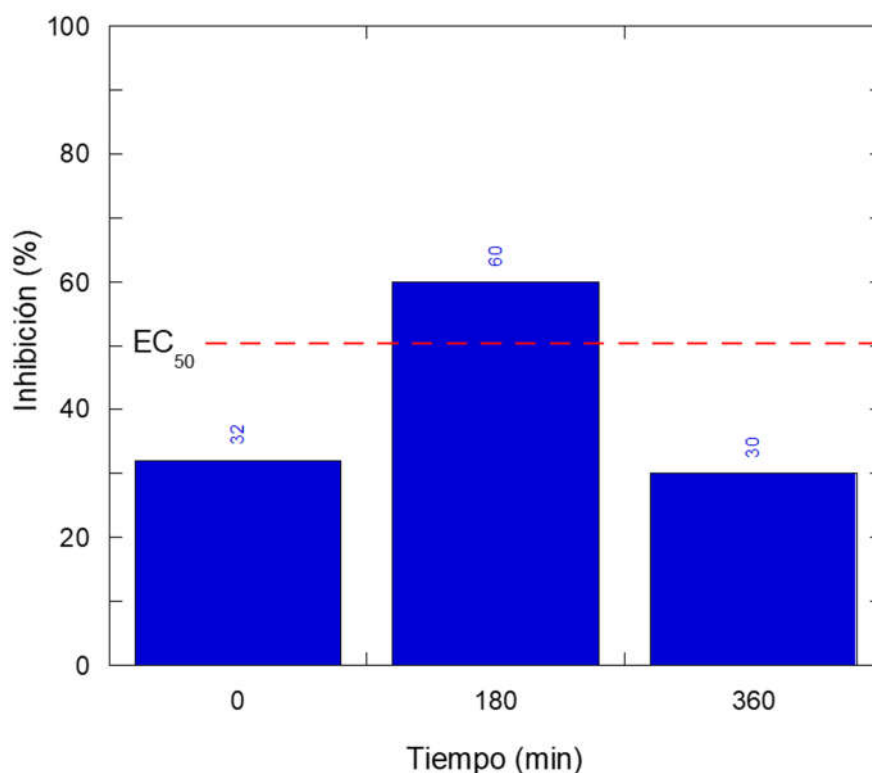


Figura 3.13. Evolución de la toxicidad durante la degradación de SMX por medio de foto electro-Fenton solar usando bioensayos con *Vibrio fischeri*

Los resultados de la evolución de la toxicidad (figura 3.13) mostraron que la bacteria *V. fischeri*, presentó una inhibición del 32% cuando se aplicó sobre la muestra inicial de 50 mg L⁻¹ de SMX lo que indicó que en el inicio el efluente es no tóxico por debajo del 50%; no obstante, al transcurrir 180 min de degradación el porcentaje de inhibición es incrementado hasta un 60%, lo que se atribuyó a la presencia de productos intermediarios formados durante la degradación que resultaron más tóxicos para el organismo que la molécula inicial. Sin embargo, se pudo apreciar en la figura 3.13 que al final de la degradación el porcentaje de inhibición es reducido al 30%, es decir, un efluente no tóxico, lo que demostró la efectividad del tratamiento sobre el agua contaminada. Un comportamiento similar reportaron Gonçalves *et al.* 2012 [40], quienes observaron que durante la degradación de SMX por medio de ozonización, se presentó un incremento en el porcentaje de inhibición con la formación de subproductos aromáticos, con una consecuente disminución con el tiempo de degradación.

3.7. Análisis de la eficiencia de corriente en la mineralización (MCE) y consumo energético (CE)

La MCE y el CE en la mineralización son dos parámetros claves en el entendimiento de procesos electroquímicos, ya que aportan información importante desde el punto de vista técnico y de viabilidad para la aplicación de PEO en escala industrial [23]. Estos dos parámetros fueron calculados para OA-H₂O₂, EF y FEFS en las condiciones optimizadas. En la figura 3.14 se observa el comportamiento de la MCE, el cual mostró un marcado decaimiento en el transcurso del tiempo, por la rápida formación de intermediarios cada vez más

recalcitrantes, que son difíciles de oxidar [5]. Es importante destacar que como se observa en la figura 3.14A el FEFS exhibió la mayor eficiencia con un máximo de 82% frente a EF (69%) y OA-H₂O₂ (67%) presentado en la etapa inicial del proceso, lo que se explica por el efecto que genera la irradiación solar en el FEFS, ya que a medida que se forman los complejos recalcitrantes entre intermediarios de degradación y el Fe³⁺ presente en la solución, son mineralizados a la vez que es regenerado el catalizador (Fe²⁺).

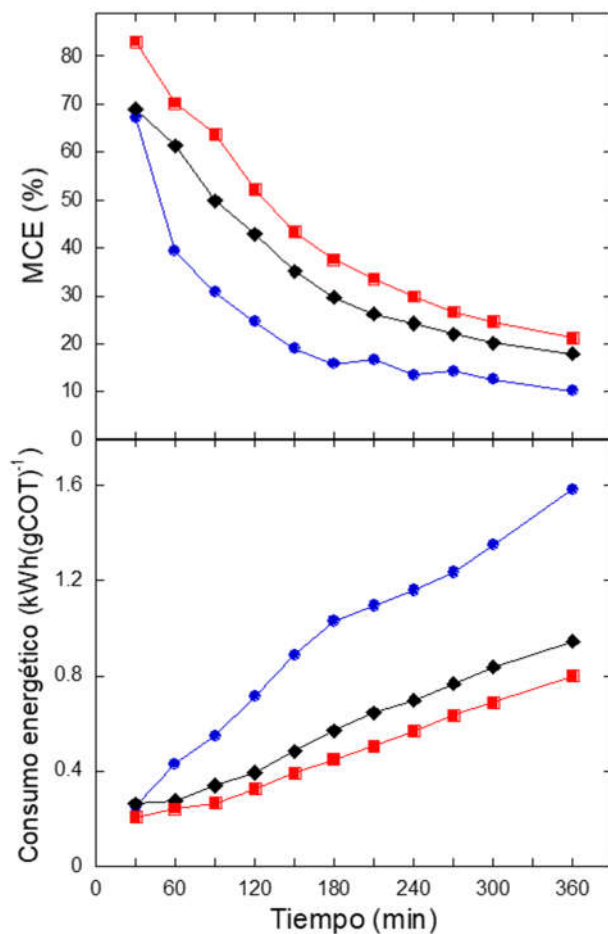


Figura 3.14. Eficiencia de corriente en la mineralización (A) y consumo energético por g de COT removido (B), por medio de: ● OA-H₂O₂, ◆ EF, y ■ FEFS

Adicionalmente en el final de la degradación el CE calculado fue de 0.8 y 0.96 kWh(gCOT)⁻¹ en FEFS y EF respectivamente, mientras que para OA-H₂O₂ fue de 1.6 kWh(gCOT)⁻¹, lo que representa 2 veces el consumo registrado por el FEFS. En la figura 3.14B se puede observar que con el avance del proceso, el CE es cada vez mayor, lo que se debe a que como se explicó anteriormente respecto a la MCE, en el transcurso de la degradación se forman intermediarios que hacen menos eficiente el proceso y por lo tanto implican mayor CE. Por lo tanto, el proceso podría ser más económico si se lleva a cabo la mineralización del SMX en un tiempo de reacción de 90 min, en el que se tiene un CE de 0.265 kWh(gCOT)⁻¹, etapa en la cual se logra un 66% de reducción en el COT, que como antes se mencionó puede ser equivalente a un efluente apto para un proceso de biodegradación convencional.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Los resultados presentados sobre electrogeneración de H_2O_2 con el sistema empleado (DDB/EDA-Carbón PTFE), fueron útiles para confirmar que el uso de cátodos de tipo carbonáceo como fue el caso del presente estudio, permite electrogenerar este oxidante con gran eficiencia. Se logró un máximo de 5.1 mmol L^{-1} de H_2O_2 cuando la mayor densidad de corriente (47 mA cm^{-2}) fue aplicada, mostrando un aumento sustancial con el incremento en la densidad de corriente.

La solución de SMX pudo ser mineralizada por medio FEFS logrando $\sim 90\%$ de disminución en el COT, en una planta piloto solar de 20 L bajo las condiciones optimizadas luego de 360 min de reacción, lo cual es muy cercano a lo que se considera mineralización completa (95%). Los datos experimentales se ajustaron al modelo con una buena correlación ($R^2=0.9257$), verificándose un gran ajuste de los datos predichos por el modelo a los valores experimentales, exhibiendo un error relativo promedio de 0.46%.

Las variables que afectaron significativamente el proceso de degradación fueron la densidad de corriente y la temperatura; sin embargo, la interacción entre ellas no fue significativa, lo que indica que cada variable afecta de manera independiente. Con respecto al flujo volumétrico se pudo comprobar que el desempeño del proceso de mineralización fue mejor en el nivel bajo de esta variable, lo que se atribuyó a que a menor flujo volumétrico, mayor tiempo espacial por paso y en consecuencia se incrementa el porcentaje de

mineralización. Los valores óptimos para cada uno de los factores estudiados fueron: densidad de corriente = 47 mAcm^{-2} , flujo volumétrico = 272 Lh^{-1} y temperatura = 45°C , bajo los cuales se alcanzó un 89.81% de mineralización después de 360 min de reacción.

Se demostró que el proceso FEFS es más eficiente que los procesos OA- H_2O_2 y EF, debido a las diferentes fuentes de generación de radicales hidroxilo y el efecto positivo de la radiación solar que permitió la destrucción de los complejos formados.

Se detectaron como subproductos de degradación los ácidos oxálico, maleico, oxámico y fumárico durante la degradación por el proceso FEFS y ácidos oxálico, oxámico y fumárico durante la degradación por el proceso EF, mostrando una alta acumulación de los ácidos oxálico y maleico principalmente durante el proceso EF, en contraste con FEFS donde fue casi 10 veces menor la concentración de estos mismos ácidos, siendo prácticamente destruidos por el efecto de la radiación solar sobre los complejos formados con el Fe(III).

Los iones inorgánicos NH_4^+ y NO_3^- fueron también cuantificados representando el mayor porcentaje del contenido inicial del N al final de la degradación.

Finalmente los bioensayos usando *Vibrio fischeri* permitieron verificar la evolución de la toxicidad del efluente, mostrando una etapa en la que se convierte en un efluente parcialmente tóxico, debido a subproductos generados que al final del proceso son destruidos por medio del tratamiento por FEFS; lo que da como resultado un efluente libre de SMX y con subproductos inocuos.

Referencias

- [1] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 361–380. doi:10.1016/j.cej.2017.04.106.
- [2] A.J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerg. Contam.* 3 (2017) 1–16. doi:10.1016/j.emcon.2016.12.004.
- [3] A. Jurado, E. Vázquez-Suñé, J. Carrera, M. López de Alda, E. Pujades, D. Barceló, Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context, *Sci. Total Environ.* 440 (2012) 82–94. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.029.
- [4] E.B. Estrada-Arriaga, J.E. Cortés-Muñoz, A. González-Herrera, C.G. Calderón-Mólgora, M. de Lourdes Rivera-Huerta, E. Ramírez-Camperos, L. Montellano-Palacios, S.L. Gelover-Santiago, S. Pérez-Castrejón, L. Cardoso-Vigueros, A. Martín-Domínguez, L. García-Sánchez, Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico, *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 1172–1182. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.118.
- [5] A. Wang, Y.Y. Li, A.L. Estrada, Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 378–386.

doi:10.1016/j.apcatb.2010.12.007.

- [6] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere*. 81 (2010) 594–602. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.08.032.
- [7] S. Pérez, P. Eichhorn, D.S. Aga, Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment., *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 1361–7. doi:10.1897/04-211R.1.
- [8] J.P. Besse, J. Garric, Human pharmaceuticals in surface waters. Implementation of a prioritization methodology and application to the French situation, *Toxicol. Lett.* 176 (2008) 104–123. doi:10.1016/j.toxlet.2007.10.012.
- [9] P.J.M. Reis, A.C. Reis, B. Ricken, B.A. Kolvenbach, C.M. Manaia, P.F.X. Corvini, O.C. Nunes, Biodegradation of sulfamethoxazole and other sulfonamides by *Achromobacter denitrificans* PR1, *J. Hazard. Mater.* 280 (2014) 741–749. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.08.039.
- [10] L. Yin, B. Wang, H. Yuan, S. Deng, J. Huang, Y. Wang, G. Yu, Pay special attention to the transformation products of PPCPs in environment, *Emerg. Contam.* (2017). doi:10.1016/j.emcon.2017.04.001.
- [11] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631. doi:10.1021/cr900136g.

- [12] A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, A. Agüera, A.R. Fernandez-Alba, C. Sirtori, S. Malato, Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation, *Water Res.* 43 (2009) 3922–3931. doi:10.1016/j.watres.2009.04.006.
- [13] C.I. Brinzila, M.J. Pacheco, L. Ciriaco, R.C. Ciobanu, A. Lopes, Electrodegradation of tetracycline on BDD anode, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 54–61. doi:10.1016/j.cej.2012.07.112.
- [14] B.P. Chaplin, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 16 (2014) 1182–1203. doi:10.1039/C3EM00679D.
- [15] C. Ridruejo, C. Salazar, P.L. Cabot, F. Centellas, E. Brillas, I. Sirés, Electrochemical oxidation of anesthetic tetracaine in aqueous medium. Influence of the anode and matrix composition, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 811–819. doi:10.1016/j.cej.2017.04.139.
- [16] A. Özcan, Y. Sahin, A. Savas Koparal, M.A. Oturan, Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium, *J. Electroanal. Chem.* 616 (2008) 71–78. doi:10.1016/j.jelechem.2008.01.002.
- [17] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 382–

394. doi:10.1016/j.apcatb.2006.11.016.

- [18] E.J. Ruiz, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, C. Arias, E. Brillas, Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe^{2+} and dye concentrations, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 385–392. doi:10.1016/j.cej.2011.03.004.
- [19] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environ. Int.* 40 (2012) 212–229. doi:10.1016/j.envint.2011.07.012.
- [20] M. Panizza, G. Cerisola, Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6541–6569. doi:10.1021/cr9001319.
- [21] F. Haber, J. Weiss, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.* 147 (1934) 332 LP-351.
<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/147/861/332.abstract>.
- [22] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- [23] S. Garcia-Segura, E.B. Cavalcanti, E. Brillas, Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant., *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 588–598.

doi:10.1016/j.apcatb.2013.07.071.

- [24] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)-carboxylate complexes, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 34–44. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.008.
- [25] D. Nasuhoglu, V. Yargeau, D. Berk, Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ($\lambda_{\text{max}}=254\text{nm}$), *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 67–75. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.080.
- [26] E. Ioannidou, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, D. Venieri, I. Konstantinou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO₂, *Chem. Eng. J.* 318 (2017) 143–152. doi:10.1016/j.cej.2016.06.012.
- [27] I.N. Dias, B.S. Souza, J.H.O.S. Pereira, F.C. Moreira, M. Dezotti, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 247 (2014) 302–313. doi:10.1016/j.cej.2014.03.020.
- [28] H. Lin, J. Niu, J. Xu, Y. Li, Y. Pan, Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution, *Electrochim. Acta.* 97 (2013) 167–

174. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.019.

- [29] J.M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.I. Maldonado, L.A. Godínez, Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution, *Dye. Pigment.* 76 (2008) 656–662. doi:10.1016/j.dyepig.2007.01.001.
- [30] Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos (agua, sedimentos y organismos), 1st ed., Editorial precolombina, Santa Marta, Colombia 2003. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [31] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 1–9. doi:10.1016/j.cej.2011.12.010.
- [32] A. El-Ghenymy, S. Garcia-Segura, R.M. Rodríguez, E. Brillas, M.S. El Begrani, B.A. Abdelouahid, Optimization of the electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of sulfanilic acid solutions using a pre-pilot flow plant by response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 221–222 (2012) 288–297. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.053.
- [33] F. Yu, M. Zhou, X. Yu, Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external

- aeration, *Electrochim. Acta.* 163 (2015) 182–189.
doi:10.1016/j.electacta.2015.02.166.
- [34] L. Zhou, Z. Hu, C. Zhang, Z. Bi, T. Jin, M. Zhou, Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode, *Sep. Purif. Technol.* 111 (2013) 131–136. doi:10.1016/j.seppur.2013.03.038.
- [35] J.C. Murillo-Sierra, I. Sirés, E. Brillas, E.J. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez, Advanced oxidation of real sulfamethoxazole + trimethoprim formulations using different anodes and electrolytes, *Chemosphere.* 192 (2017) 225–233. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.10.136.
- [36] C. Flox, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode, *Chemosphere.* 64 (2006) 892–902.
doi:10.1016/j.chemosphere.2006.01.050.
- [37] L. Ma, M. Zhou, G. Ren, W. Yang, L. Liang, A highly energy-efficient flow-through electro-Fenton process for organic pollutants degradation, *Electrochim. Acta.* 200 (2016) 222–230.
doi:10.1016/j.electacta.2016.03.181.
- [38] G. Ren, M. Zhou, M. Liu, L. Ma, H. Yang, A novel vertical-flow electro-Fenton reactor for organic wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 298 (2016) 55–67. doi:10.1016/j.cej.2016.04.011.

- [39] F.C. Moreira, S. Garcia-Segura, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 492–505. doi:10.1016/j.apcatb.2014.05.052.
- [40] A.G. Gonçalves, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways., *J. Hazard. Mater.* 239–240 (2012) 167–74. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.08.057.
- [41] H. Olvera-Vargas, N. Oturan, M.A. Oturan, E. Brillas, Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale, *Sep. Purif. Technol.* 146 (2015). doi:10.1016/j.seppur.2015.03.046.
- [42] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs. Identification of intermediate products and toxicity assessment, *Catal. Today.* 129 (2007) 207–214. doi:10.1016/j.cattod.2007.08.008.
- [43] A. El-Ghenymy, N. Oturan, M.A. Oturan, J.A. Garrido, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor, *Chem. Eng. J.* 234 (2013) 115–123. doi:10.1016/j.cej.2013.08.080.

- [44] A. El-Ghenymy, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, Mineralization of sulfanilamide by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton in a pre-pilot plant with a Pt/air-diffusion cell, *Chemosphere*. 91 (2013). doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.005.
- [45] A. Thiam, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 290 (2015) 34–42. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.02.050.
- [46] A. Wang, Y.Y. Li, A.L. Estrada, Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 378–386. doi:10.1016/j.apcatb.2010.12.007.
- [47] D.A. Skoog, F.J. Holler, T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5th ed., McGraw Hill, Madrid, 2001.
- [48] A. Singhal, *The pearson guide to inorganic chemistry for the IIT JEE*, 10th ed., Delhi, 2009.
- [49] M. Véber, L. Csányi, Study of the formation of the peroxotitanium (IV) complex, *Acta Phys. Chem.* 23 (1977) 297–303.
- [50] C.J. Patton, S.R. Crouch, Spectrophotometric and Kinetics Investigation of the Berthelot Reaction for the Determination of Ammonia, *Anal. Chem.* 49 (1977) 464–469. doi:10.1021/ac50011a034.
- [51] APHA AWWA WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and*

Wastewater, 21st ed., APHA, Washington D.C., 2005.

ANEXOS

Anexo 1. Implementación y validación del método cromatográfico para el seguimiento de la concentración de sulfametoxazol

Para la cuantificación de la concentración del sulfametoxazol se utilizó la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), en fase reversa C-18. Para la implementación del método con base en lo reportado previamente [5,12],

se escogió una fase móvil con un 55% componente no polar que correspondió al solvente acetonitrilo y un 45% de componente polar correspondiente a ácido acético al 0.2% en un flujo isocrático de 1 mL min⁻¹, mientras que la fase estacionaria fue una columna C-18 Thermo Scientific® Hypersil Gold, usando un detector de fototubo multiplicador en una longitud de onda de 270 nm. Bajo las condiciones antes mencionadas se obtuvo un pico bien definido para el SMX, en un tiempo de retención de 4.7 min (figura A.1.1).

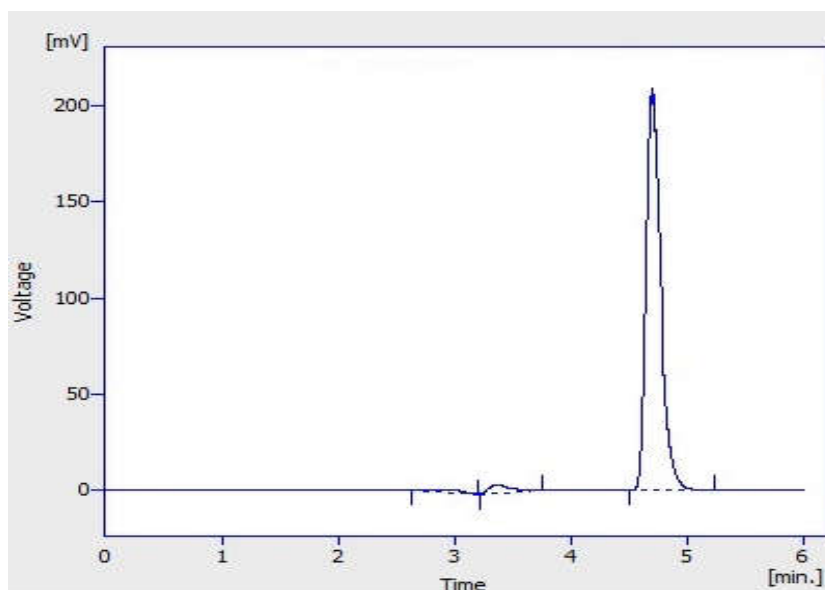


Figura A.1.1. Cromatograma típico obtenido durante la cuantificación de SMX por HPLC-UV-vis.

Una vez que el método fue establecido, se procedió a construir la curva de calibración, que se realizó utilizando estándares analíticos a diferentes concentraciones entre 0.5 – 50 mg L⁻¹, el cual fue el intervalo de concentración donde se pudo observar linealidad con respecto al área de pico. En la figura A.1.2

se muestra la curva de calibración obtenida con la ecuación de la recta asociada, con un coeficiente de determinación $R=0.9989$.

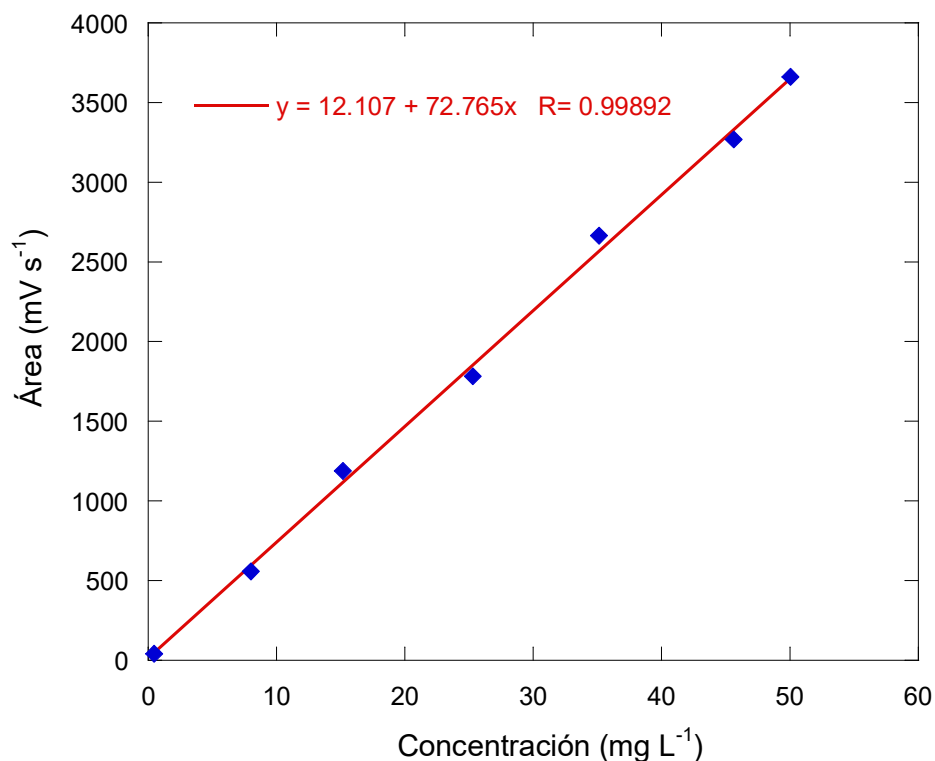


Figura A.1.2. Curva de calibración para la determinación de la concentración de SMX mediante HPLC-UV-vis.

Para la validación del método analítico se calcularon: la desviación estándar relativa (DSR(%)) en los puntos extremos de la curva de calibración para verificar la precisión y los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ), los cuales fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones (A.1.1), (A.1.2) y (A.1.3):

$$DSR(\%) = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \quad (A.1.1)$$

$$LOD = b + 3 S_b \quad (A.1.2)$$

$$LOQ = b + 10 S_b \quad (A.1.3)$$

Donde SD se refiere a la desviación estándar en la medición de la concentración en los puntos extremos de la curva de calibración, respectivamente, \bar{x} es el promedio aritmético de la misma medida, b se refiere a la señal que generaría el blanco en unidades de absorbancia (UA), en este caso como es cromatografía se refiere a la señal del estándar de concentración más bajo y S_b se refiere a la desviación estándar en la medición de tal señal [47]. Estos parámetros analíticos que fueron calculados son presentados en la tabla A.1.1

Tabla A.1.1. Parámetros analíticos para el método de determinación del SMX.

Rango lineal	0.4902 - 50.03 mg L ⁻¹
Ecuación	$y = 72.765x + 12.107$
r	0.998
DSR%	0.4902 mg L ⁻¹ : 3.7%
	50.03 mg L ⁻¹ : 4.1%
LOD	0.49 mg L ⁻¹
LOQ	0.63 mg L ⁻¹

Anexo 2. Curvas de calibración para cada uno de los ácidos carboxílicos detectados

En la figura A.2.1 se muestran las curvas de calibración para cada uno de los ácidos carboxílicos reportados en el presente trabajo y en la figura A.2.2 se muestra el cromatograma obtenido para la mezcla de ácidos carboxílicos.

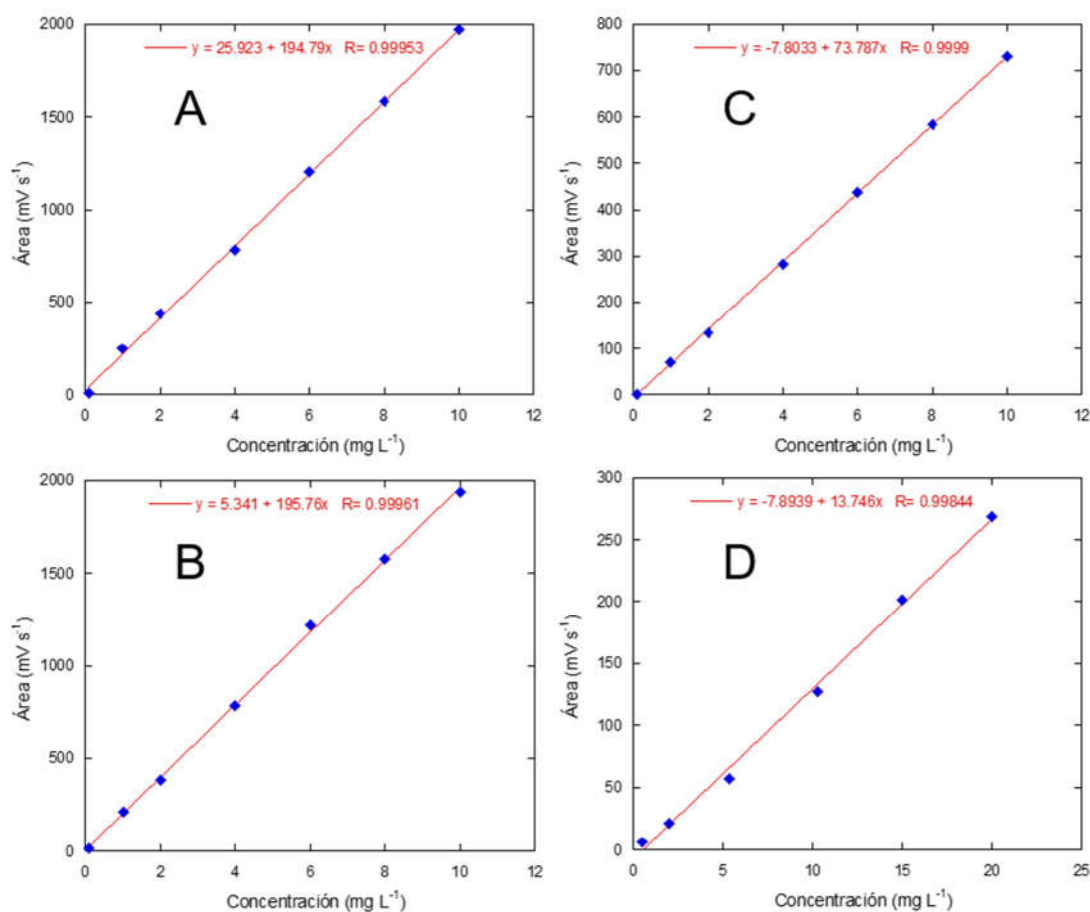


Figura A.2.1. Curva de calibración para la determinación de los ácidos carboxílicos: **A.** Oxálico, **B.** Maleico, **C.** Oxámico y **D.** Fumárico, mediante HPLC-UV por exclusión iónica.

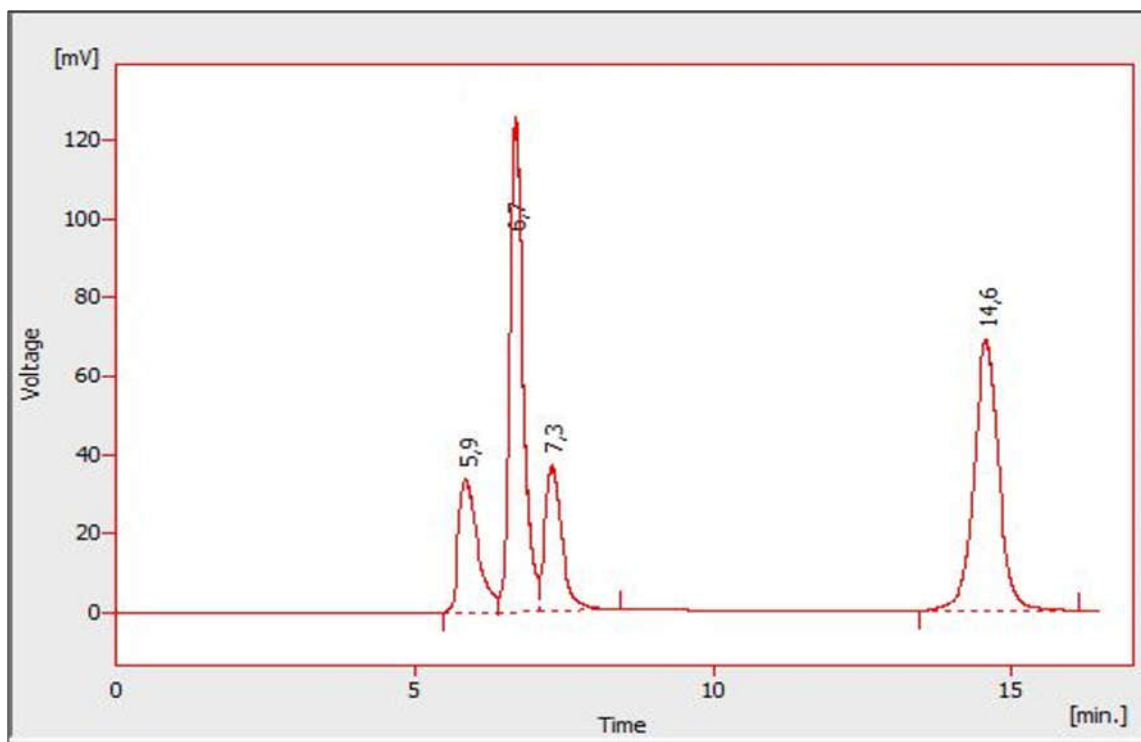


Figura A.2.2. Cromatograma típico obtenido durante la cuantificación de los ácidos oxálico (5.9 min), maleico (6.7 min), oxámico (7.3 min) y fumárico (14.6 min).

Anexo 3. Medición espectrofotométrica de H₂O₂ y de los iones inorgánicos NH₄⁺ y NO₃⁻

Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂)

La cuantificación del H₂O₂ electrogenerado se llevó a cabo por la cuantificación espectrofotométrica del peroxo complejo de Ti(IV), formado entre el titanio (IV) proveniente del oxisulfato de titanio y el peróxido de hidrogeno de acuerdo a la reacción (ec. A.3.1), en presencia de H₂SO₄ [48,49], el cual presenta una fuerte coloración amarilla con absorbancia máxima a una longitud de onda $\lambda=410$ nm.

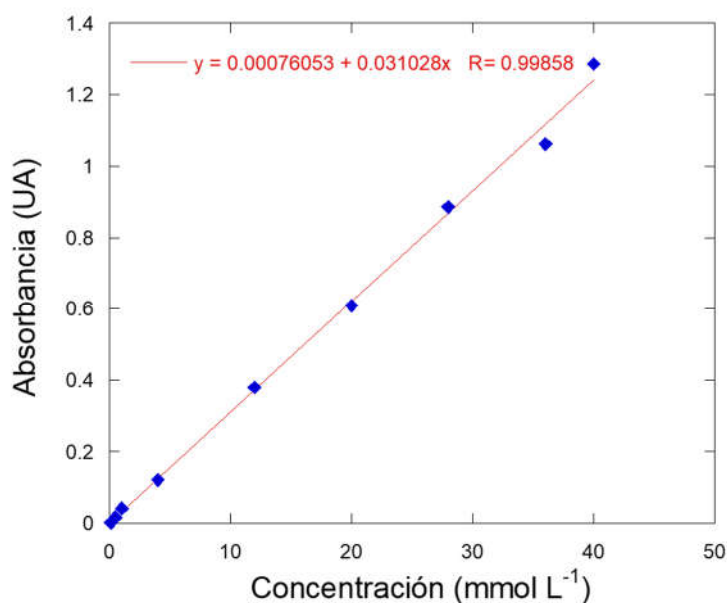
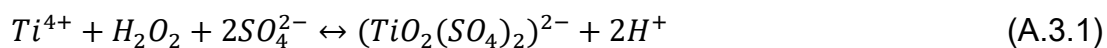


Figura A.3.1. Curva de calibración para la determinación de la concentración de H₂O₂

En la figura A.3.1 se presenta la curva de calibración obtenida para la cuantificación del peróxido de hidrógeno, mostrando un buen ajuste a la linealidad en un rango de concentración de 0.1 mmol L⁻¹ hasta 40 mmol L⁻¹.

Ion amonio (NH₄⁺)

Un método rápido y confiable para la cuantificación del ion amonio es el método estándar del fenato o también llamado método del azul de indofenol, este está basado en la formación del complejo de indofenol por medio de la reacción de Berthelot (Figura A.3.2) que se lleva a cabo en tres etapas secuenciales, el cual presenta una coloración azul intensa y una absorbancia máxima a una longitud de onda $\lambda=630$ nm [50]. El espectro típico obtenido para este complejo se muestra en la figura A.3.3.

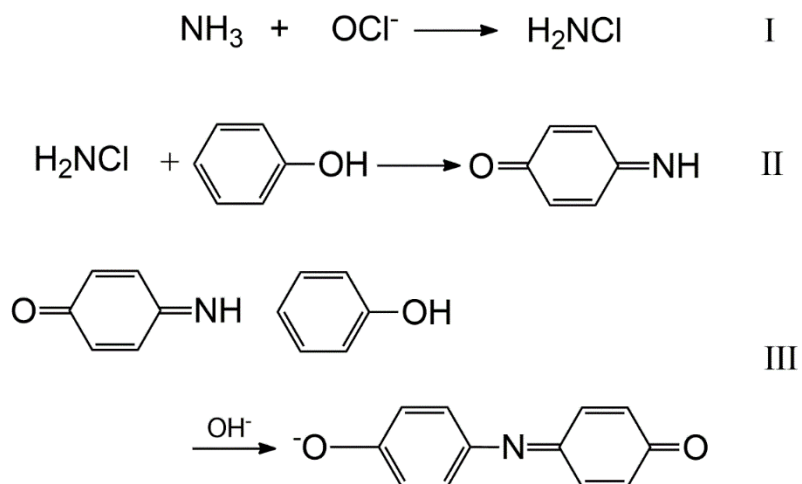


Figura A.3.2. Secuencia de la reacción de Berthelot para la formación del complejo azul de indofenol

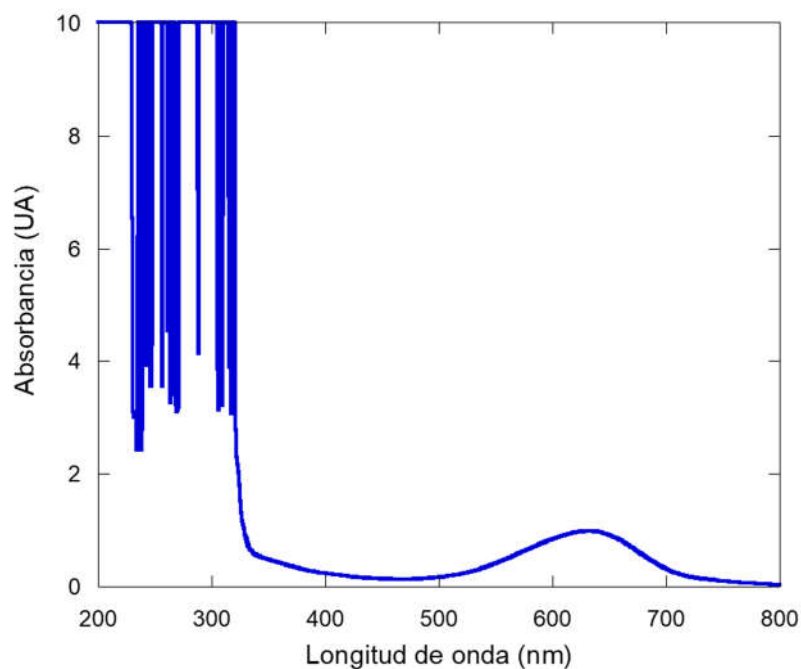


Figura A.3.3. Espectro de absorción para una solución estándar de indofenol con un contenido de ion amonio de 10 mg L^{-1}

A partir de estándares con concentración conocida de ion amonio con NH_4Cl como precursor y siguiendo el mismo procedimiento que con las muestras, se preparó la curva de calibración que se muestra en la figura A.3.4, la cual presento buen ajuste lineal ($R=0.996$), cabe mencionar que debido a la naturaleza inestable de los reactivos usados como es el caso del fenol, la curva de calibración debe ser preparada con cada determinación.

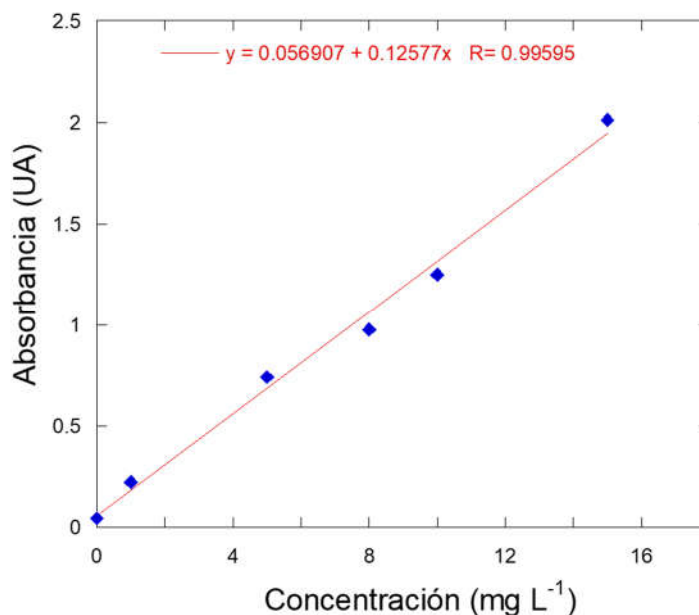


Figura A.3.4. Curva de calibración para la determinación de la concentración del ion NH_4^+

Ion nitrato (NO_3^-)

Para la cuantificación del ion nitrato se llevó a cabo la medición espectrofotométrica directa de las muestras siguiendo la metodología del “Standard methods for examination of water and waste water” [51], en la cual se sugiere preparar una curva de calibración partiendo de KNO_3 de alta pureza (99%) y agregar HCl 1N con el fin de prevenir posibles interferencias por carbonatos o hidróxido. En la figura A.3.5 se observa el espectro de absorción típico del nitrato bajo las condiciones de trabajo establecidas, la absorbancia del NO_3^- se midió en una longitud de onda de $\lambda=220$ nm y debido a que a esta longitud de onda la materia orgánica en solución también presenta absorbancia, se realizó la lectura a una longitud de onda de $\lambda=275$ nm para hacer la corrección según la ecuación (ec. A.3.2)

$$Abs_{corr} = Abs_{220} - 2 Abs_{275} \quad (A.3.2)$$

Si la lectura a 275 nm resulta ser 10% mayor a la lectura a 220 nm el método no es recomendable para la determinación de NO_3^- en la muestra problema. En la figura A.3.6 se presenta la curva de calibración obtenida en un rango lineal de $0.03 - 5 \text{ mg L}^{-1}$, $LOD=0.01 \text{ mg L}^{-1}$ y $LOQ= 0.03 \text{ mg L}^{-1}$.

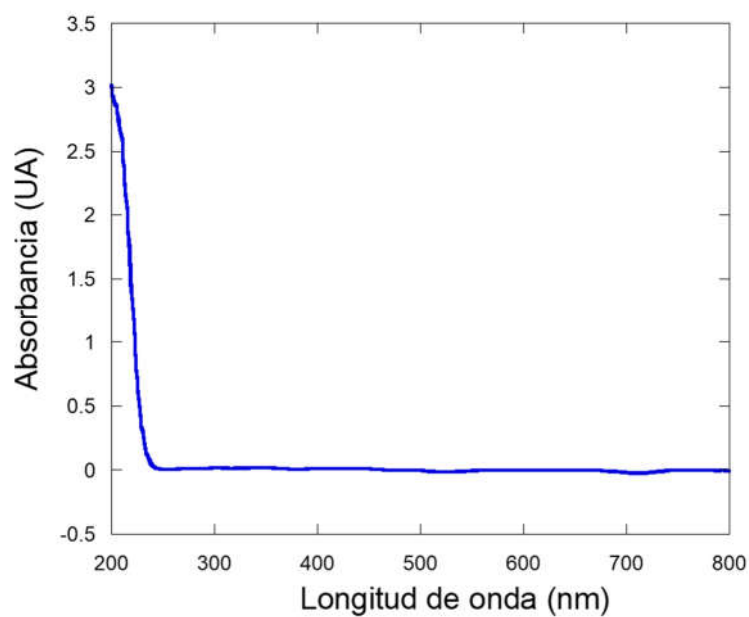


Figura A.3.5. Espectro de absorción de NO_3^- en medio ácido

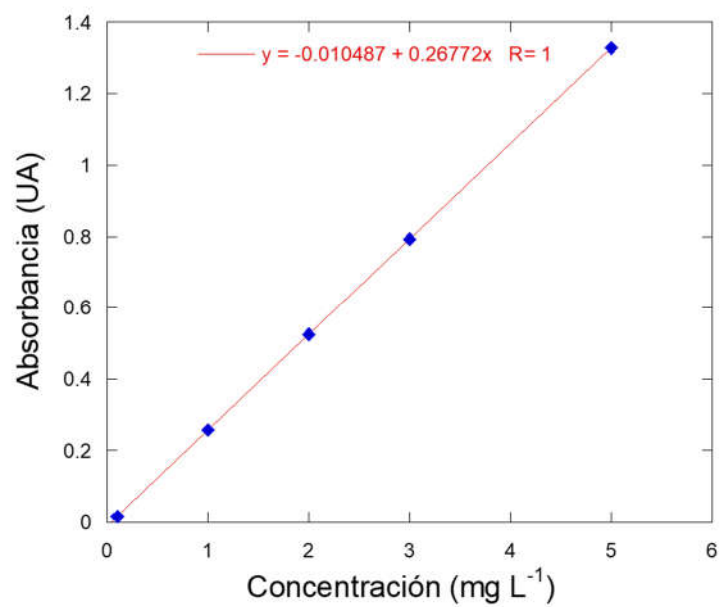


Figura A.3.6. Curva de calibración para la determinación de la concentración del ion NO₃⁻